

SÉRIE A, N° 933
N° D'ORDRE : 1781

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN G. POPESCO

Licencié ès-sciences

*Assistant au Laboratoire d'Acoustique et d'Optique
de l'Université de Bucarest (Roumanie)*

1^{re} THESE. — SUR LES PROPRIÉTÉS CAPILLAIRES ET PHOTOÉLEC-
TRIQUES DU MERCURE.

2^e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 février 1924 devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON *Président.*

Ch. FABRY
MOUTON..... *Examineurs.*

EDITIONS
DE « LA VIE UNIVERSITAIRE »
13, Quai de Conti, PARIS

1924

SÉRIE A, N° 933
N° D'ORDRE : 1781

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN G. POPESCO

Licencié ès-sciences

*Assistant au Laboratoire d'Acoustique et d'Optique
de l'Université de Bucarest (Roumanie)*

1^{re} THESE. — SUR LES PROPRIÉTÉS CAPILLAIRES ET PHOTOÉLEC-
TRIQUES DU MERCURE.

2^e THESE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 février 1924 devant la Commission d'examen

MM. A. COTTON *Président.*

Ch. FABRY		<i>Examineurs.</i>
MOUTON		

EDITIONS
DE « LA VIE UNIVERSITAIRE »
13, Quai de Conti, PARIS

1924

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Doyen :

M. MOLLIARD, Prof. ... Physiologie végétale.

Doyen honoraire :

M. P. APPELL

Professeurs honoraires :

MM. P. PUISEUX

VELAIN

BOUSSINESQ

PRUVOT



Professeurs :

MM. E. PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.

KÖNIGS Mécanique physique et expérimentale.

GOURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.

HALLER Chimie organique.

JOANNIS Chimie (Enseignement P. C. N.).

JANET Electrotechnique générale.

WALLERANT Minéralogie.

ANDOYER Astronomie.

PAINLEVE Mécanique anal. et mécanique céleste.

HAUG Géologie.

H. LE CHATELIER Chimie générale.

G. BERTRAND Chimie biologique.

M^{me} P. CURIE — Physique générale et Radioactivité.

CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).

C. CHABRIE Chimie appliquée.

G. URBAIN Chimie minérale.

EMILE BOREL Calcul des probabilités et Phys. mathém.

MARCHIS Aviation.

JEAN PERRIN Chimie physique.

ABRAHAM Physique.

CARTAN Mécanique rationnelle.

Cl. GUICHARD Géométrie supérieure.

LAPICQUE Physiologie.

GENTIL Géographie physique.

VESSIOT Théorie des groupes et calcul des variat.

COTTON Physique générale.

DRACH Application de l'analyse à la géométrie.

Ch. FABRY Physique.

CHARLES PEREZ .. Zoologie.

LÉON BERTRAND.. Géologie appliquée et géologie régionale.

LESPIAU Théories chimiques.

LEDUC Physique théorique et physique céleste.

RABAUD Biologie expérimentale.

PORTIER Physiologie comparée.

DANGEARD Botanique.

MONTEL Mathématiques générales.

MAURAIN Physique du globe.

WINTREBERT Anatomie et physiologie comparées.

DUBOSCQ Biologie maritime.

HEROUARD Zoologie.

RÉMY PERRIER .. Zoologie (Enseignement P. C. N.)

SAGNAC Physique théorique et physique céleste.

BLAISE Chimie organique.

PECHARD Chimie (Enseignement P. C. N.).

AUGER Chimie analytique.

M. GUICHARD Chimie minérale.

GUILLET Physique.

JULIA Mathématiques générales.

MAUGUIN Minéralogie.

BLARINGHEM Botanique.

MICHEL-LEVY Pétrographie.

Secrétaire :

DANIEL TOMBECK :

A MONSIEUR A. COTTON,
Membre de l'Institut.

Hommage de reconnaissance.

A MONSIEUR C. MICULESCU

*Doyen de la Faculté des Sciences
de l'Université de Bucarest.*

Hommage respectueux.

INTRODUCTION

La couche de séparation entre le mercure et un gaz est le siège de deux groupes de phénomènes très intéressants : les phénomènes capillaires et les phénomènes électriques.

Quoi qu'en apparence très différents, ces phénomènes sont en réalité intimement liés et les phénomènes électrocapillaires étudiés depuis longtemps par Lippmann et par un grand nombre de chercheurs ont suffisamment montré la relation étroite qui existe entre les forces dont la présence détermine les propriétés superficielles du mercure.

On sait qu'une goutte de mercure, placée sur une surface plane et horizontale, prend la forme d'un sphéroïde très aplati, quand cette goutte est grande.

Dans la couche superficielle du mercure agissent des forces dont la nature est assez mal connue et qu'on appelle des forces capillaires. L'intensité de ces forces est assez grande puisqu'elles peuvent contrebalancer en une large mesure la gravitation, dont l'effet serait d'aplatir complètement la goutte de mercure. La présence d'un gaz peut modifier ces forces. Dans la plupart des cas, ce n'est pas un phénomène chimique qui a lieu entre le gaz et la surface

du mercure, mais simplement un phénomène physique dont la nature est également mal connue.

Est-ce une adsorption, c'est-à-dire une condensation du gaz sur la surface, ou est-ce seulement un changement de la disposition des molécules dans la couche superficielle, qui est modifiée par la présence du gaz ? Ces deux causes, comme il est possible, interviennent-elles toutes deux à la fois ?

Les forces qui entrent en jeu dans ces phénomènes de surface, sont-elles les simples forces d'adhésion envisagées dans les théories classiques de Laplace et de Gauss, ou bien sont-elles des forces de nature électrique ?

Je vais exposer les résultats des recherches que j'ai faites pour essayer de répondre à ces questions, en espérant éclairer un peu la route qui conduit à l'explication complète de ces phénomènes qui se passent à la surface du mercure.

HISTORIQUE

Les travaux les plus anciens sur la tension superficielle du mercure sont dûs à Quincke (1868), qui a donné les premières indications sur la valeur de cette tension superficielle.

Un grand nombre de chercheurs ont depuis abordé ce sujet, de toutes les manières, en y ajoutant toujours une observation nouvelle, un phénomène curieux ou une interprétation intéressante. Je me contenterai de citer : Siedentopf (1), Lohnstein (2), Heidweiller (3), Herzfeld (4), Stöckle (5), Gradenwitz, Guye et Perrot (7), Gouy (8), Mme Pockels (9), etc..

(1) Siedentopf : Wied. Ann. 61, 1897, p. 267.

(2) Lohnstein : Wied. Ann. 53, 1894, p. 1062 ; 54, 1895, p. 713.

(3) Heidweiller : Wied. Ann. 62, 1897, p. 695 ; 65, 1898, p. 311.

(4) Herzfeld : Wied. Ann. 62, 1897, p. 450.

(5) Stöckle : Wied. Ann. 66, 1898, p. 499.

(6) Gradenwitz : Wied. Ann. 67, 1899, p. 467.

(7) Guye et Perrot : Arch. des Sc. physiques et naturelles, 4, 1899, p. 590; 11, 1901, p. 225 et 345; 13, 1902, p. 80.

(8) Gouy : La méthode des larges gouttes. Ann. de physique 16, 1916, p. 5.

(9) M^{me} Pockels : Annalen der Physik, 8, 1902, p. 854.

Les travaux de Stöckle sont les plus complets et les plus intéressants à notre point de vue. Il a déterminé la valeur de la tension superficielle du mercure dans le vide et dans les gaz, à la pression normale et à une pression de 30 m.m. de mercure, en se servant d'une variante de la méthode de la large goutte.

Il tire de ces expériences les conclusions suivantes :

1° La tension superficielle du mercure dans le vide (dans la vapeur de mercure) est constante et atteint la valeur de 444 mgr/mm. (436 dynes/cm.).

2° Dans les gaz, et pour des surfaces fraîches de mercure, la valeur de la tension superficielle est plus grande que dans le vide, donc les gaz ont une influence sur la tension superficielle.

3° La valeur de la tension superficielle d'une surface fraîche de mercure, qui reste en contact avec un gaz, décroît avec le temps et tend vers la valeur dans le vide. Cette décroissance se produit très vite dans l'Hydrogène, très lentement dans l'Azote.

4° Cette décroissance est peut-être due à une condensation du gaz à la surface du mercure.

G. Meyer (1) a déterminé la valeur de la tension superficielle du mercure par la méthode des jets vibrants (schwingende Strahlen) dans laquelle le temps

(1) G. Meyer : Wied. Ann. 66, 1898, p. 523.

que met à se former la couche, pendant les mesures, est seulement une fraction de seconde.

Il a fait surtout des mesures en valeur relative, cependant il a trouvé la valeur 436 dynes/cm. pour la tension superficielle du mercure dans le vide. Pour la tension superficielle du mercure dans les gaz il trouve des valeurs supérieures aux valeurs trouvées par Stöckle. Le tableau N° 1 contient les valeurs trouvées par ces deux physiciens.

TABLEAU N° 1

Gaz	Valeur initiale de la tens. sup. σ en dynes/cm.		Valeur de la tens. sup. σ après 1 h. de contact du mercure avec le gaz.
	Meyer	Stöckle	Stöckle
Vide	436	436	436
Hydrogène	554	470	434
Oxygène	504	478	432
Anh. carbon.	487	480	436
Azote	496	489	438
Air sec		476	429
Air humide		481	429

Freundlich (1), en se servant de ces résultats, arrive à la conclusion qu'il faut admettre une adsorption du gaz à la surface du mercure. Il dit, en commentant les résultats de Stöckle :

« Comme les gaz étaient soigneusement purifiés, comme toute trace de graisse était évitée et comme le

(1) Freundlich : Kapillarchemie 1^{re} édition, 1909, p. 83.

mercure lui-même était irréprochable, ne montrant aucune modification dans le vide, cette variation de la tension superficielle dans les gaz ne peut être attribuée qu'à une condensation du gaz à la surface du mercure.

Cette conception est encore appuyée par les considérations suivantes : pour chaque gaz la vitesse de condensation est caractéristique et sa marche avec le temps est semblable à celle de la modification de la couche superficielle des solutions d'Oléate de soude. »

Freundlich montre aussi la grande ressemblance entre l'adsorption du gaz par un liquide et l'adsorption dans le cas des solutions, en adaptant la formule de Gibbs, valable dans ce dernier cas, au cas de l'adsorption des gaz. La formule donnée par Freundlich est :

$$u = - \frac{p}{R T} \frac{d \sigma}{d p}$$

dans laquelle u est la quantité de gaz adsorbé, p est la pression du gaz qui est en contact avec la couche adsorbante, σ la tension superficielle, R la constante des gaz et T la température absolue.

Il en déduit la loi suivante : Si la tension superficielle décroît lorsque la pression partielle du gaz croît, la couche s'enrichit en gaz et inversement, si la tension superficielle s'accroît avec l'accroissement de la pression partielle du gaz, la quantité de gaz dans la couche superficielle diminue.

Il faut y ajouter une remarque. On sait que toute

surface métallique condense fortement les gaz avec lesquels elle vient en contact. Dans le cas de certains métaux particulièrement adsorbants, comme le Palladium et le Platine, le phénomène porte le nom d'occlusion. Ce nom a son origine dans le fait, bien connu, qu'il est extrêmement difficile, sinon impossible, d'enlever toute la quantité de gaz condensée par ces métaux, même en employant des moyens énergiques.

Ce cas extrême, où il y a occlusion du gaz, rend lui-même très vraisemblable la conclusion que les gaz peuvent être absorbés, au moins à la surface même des corps avec lesquels ils viennent en contact. Il y aurait donc des cas où le gaz est fixé à la surface du corps, l'*adsorption*, des cas où le gaz pénètre entre les molécules superficielles du corps adsorbant, l'*occlusion*, et le cas extrême où le gaz pénètre très profondément entre les molécules du corps avec lequel il est mis en contact, la *dissolution*.

Toutes ces observations semblent prouver que les phénomènes qui se passent dans la couche superficielle du mercure sont dus à l'adsorption.

La théorie de Langmuir est une source féconde d'explications pour ces phénomènes. D'après cette théorie, la surface d'un corps solide ou liquide serait formée par des molécules ou par des atomes disposés et orientés d'une façon bien déterminée.

D'après les idées actuelles sur l'édifice de l'atome, celui-ci aurait des parties capables de perdre ou de gagner un ou plusieurs électrons. Ces parties actives.

de l'atome expliqueraient sa valence chimique. La molécule, elle aussi, formée par des atomes entre lesquels ces échanges d'électrons se seraient produits, posséderait encore des parties actives au point de vue chimique et d'autres moins actives. Selon Langmuir lorsque la surface d'un corps solide ou liquide prend naissance, les parties les plus actives de la molécule superficielle plongent vers l'intérieur du corps, tandis que les parties les moins actives se disposent à la surface même en y constituant une couche superficielle.

Langmuir arrive à la conclusion que le champ des forces qui agissent dans cette couche superficielle doit être minimum, puisque la couche est formée par les parties les moins actives des molécules. Ce sont ces forces qui forment la tension superficielle du corps.

Langmuir admet aussi que cette couche superficielle jouit de la propriété de fixer, ou de condenser les molécules de gaz qui la touchent. C'est le phénomène d'adsorption, qu'il étudie et de cette étude il déduit même l'épaisseur de la couche de gaz adsorbé qui ne dépasse jamais l'épaisseur de la molécule gazeuse.

J'ai trouvé l'étude plus approfondie de ces phénomènes superficiels intéressante, surtout dans le cas du mercure, et je me suis proposé de chercher

quelle est l'action réelle du gaz sur la couche superficielle de ce métal liquide.

Dans ce but j'ai repris les expériences de Stöckle, en employant la méthode de la large goutte.

J'ai étudié les variations de la tension superficielle du mercure dans des gaz divers : Air sec, Oxygène, Azote, Hydrogène, Anhydride carbonique, Anhydride sulfureux et Ammoniac, à la pression normale. J'ai cherché ensuite les variations de cette tension superficielle dans le même gaz (air sec), mais à des pressions plus petites que la pression normale, et en variant les conditions de formation de la couche superficielle.

Comme les variations qui ont lieu au début du contact de la surface avec le gaz sont très rapides, j'ai essayé de m'en rendre compte en les suivant de plus près, par une méthode cinématographique, qui me permette d'avoir les photographies de la goutte de mercure en formation et de ses variations pendant les premiers instants de la vie de la couche superficielle.

Dans la seconde partie de ce travail, j'ai cherché la relation entre les variations de la tension superficielle et les phénomènes photoélectriques, toujours dans le but de vérifier si c'est l'adsorption du gaz qui provoque les modifications de la couche superficielle. J'ai cherché ensuite les modifications que subit la couche superficielle par l'émission photoélectrique, dans le but de voir si ce sont les charges électriques qui existent dans la structure intime de la couche super-

ficielle, qui sont l'origine de la tension superficielle.

Dans la troisième partie de mon travail j'ai essayé d'interpréter les phénomènes observés et de les mettre d'accord avec la théorie de Langmuir et avec les idées actuelles sur la constitution des couches superficielles.

Ces recherches ont été effectuées dans le Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne. Quoiqu'étranger, j'y ai trouvé un accueil tel, que je regrette bien sincèrement de quitter ce laboratoire et la France, dont l'hospitalité en égale le Génie et la Sagesse.

Mon cher Maître, M. A. Cotton, membre de l'Institut, m'a toujours prodigué ses conseils précieux et ses bienveillants encouragements.

En lui dédiant ce modeste travail, je suis heureux de pouvoir lui exprimer ainsi toute ma reconnaissance et mes sentiments les plus respectueux.

Vivement ému j'apporte mes hommages à la mémoire de G. Lippmann sous la direction duquel j'ai commencé ces recherches.

Je remercie respectueusement M. C. Miculescu, Doyen de la Faculté des Sciences de l'Université de Bucarest, parce que c'est grâce à sa bienveillance que j'ai pu venir à Paris pour mes études.

Je remercie également M. M. Aubert, chef de travaux du Laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne, M. Duffau et M. Andant, dont le concours amical m'a toujours été très utile.

PREMIERE PARTIE

PROPRIETES CAPILLAIRES DU MERCURE

CHAPITRE PREMIER

Méthode et description des appareils.

La méthode employée pour la détermination de la valeur de la tension superficielle du mercure a été la méthode de la large goutte. J'ai choisi cette méthode pour plusieurs raisons. Par la grandeur de la couche superficielle qu'on peut obtenir dans cette méthode, l'observation de ses variations est facilitée; sa stabilité permet les expériences de longue durée, nécessaires pour suivre l'action des gaz sur la surface pendant 24 heures de contact ; enfin pour l'étude parallèle des propriétés capillaires et photoélectriques du mercure une surface plane de grande étendue était nécessaire.

Le principe de cette méthode est assez connu, pour qu'il soit nécessaire de l'exposer ici (1). Je me contenterai de rappeler que lorsqu'une large goutte

(1) On trouve se principe par exemple dans le Traité de Physique de O. D. Chwolson. Vol. 1^{er} p. 631.

de mercure est placée sur une surface plane horizontale et bien polie, on a la relation :

$$(1) \quad \alpha = \frac{\delta y^2}{2}$$

dans laquelle δ est la densité du liquide, y est la distance entre le plan tangent au sommet de la goutte et le plan équatorial de celle-ci (1), et α est l' α de la formule classique

$$P = K + \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

de Laplace.

Cet α mesure la grandeur de la tension qui s'exerce sur l'unité de longueur d'une ligne tracée sur la surface. Nous l'appellerons *tension superficielle*.

Si l'on multiplie par 9,81 la valeur numérique de α , donnée en milligrammes par millimètre, on obtient la valeur de la tension superficielle exprimée en dynes par centimètre. La relation (1) devient :

$$(2) \quad \sigma = \frac{\delta y^2}{2} \times 9,81 \text{ dynes/c.m.}$$

Pour obtenir σ on n'a qu'à mesurer la distance y .

*
* *

(1) J'appelle plan équatorial de la goutte, le plan horizontal normal en chaque point du contour de celle-ci, aux plans verticaux tangents à la goutte.

Appareils.

La goutte de mercure se forme sur la surface supérieure bien polie d'un bloc d'acier B (fig. 1) de

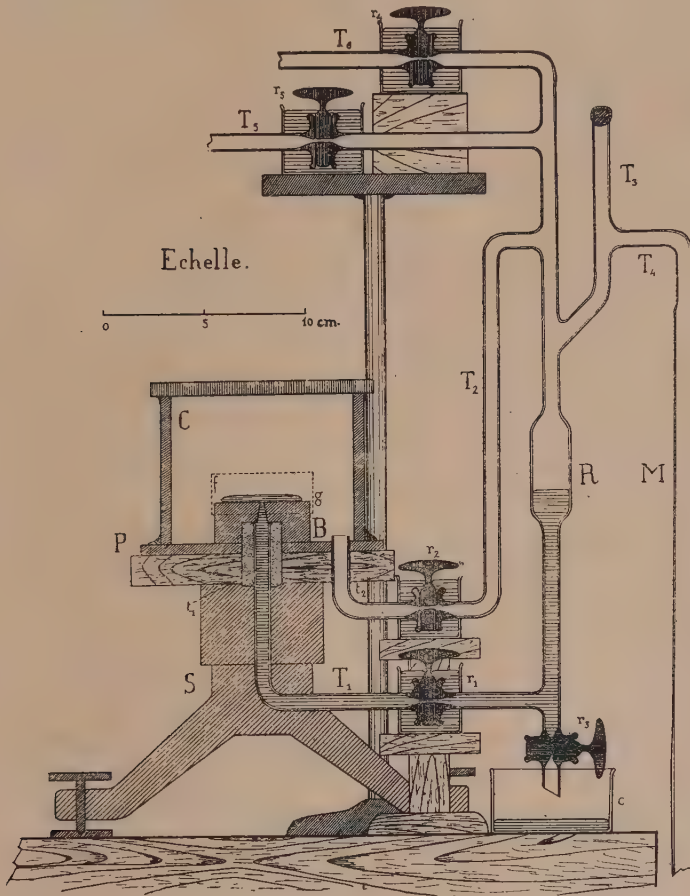


Fig. 1

forme parallélipédique de 2 centimètres de hauteur et dont la base carrée mesure 5 centimètres de

côté. Ce bloc est percé en son milieu d'un trou vertical qui a 2 millimètres de diamètre à sa partie supérieure. Ce trou va en s'élargissant vers le bas et prend, à la base du bloc, une forme cylindrique de 8 millimètres de diamètre. Dans ce trou est mastiqué, à la gomme laque, le bout d'un tube T_1 , par lequel arrive le mercure. Sur la face antérieure du bloc (celle qui se trouve du côté de l'observateur) est fixée une petite règle d'acier divisée en demi-millimètres, qui sert à la mesure du diamètre de la goutte.

Le bloc B repose sur une plaque plane d'acier, P, qui est fixée sur la plateforme d'un support à vis calantes S. Cette plaque, ainsi que la plateforme du support, présente un trou t_1 dans lequel est mastiqué au golaz le tube T_1 et un second trou t_2 , dans lequel est matisqué le bout du tube T_2 qui va à la pompe à vide.

Le bloc B se trouve sous une cloche C. Cette cloche est formée par un tube d'acier de 10 c. m. de diamètre intérieur, et de 8 c.m. de hauteur, fermé à la partie supérieure par une plaque épaisse de verre, mastiquée à la glu marine. La cloche est mastiquée sur la plateforme P à la glu marine. Elle présente à sa partie inférieure deux fenêtres f, de 5 cm. de largeur et de 2 c. m. de hauteur, formées par des lames épaisses de verre et placées de façon à permettre de voir la goutte g et le bloc B.

Le tube T_1 muni d'un robinet r_1 , non graissé, plongé dans un petit godet à mercure pour assurer une bonne fermeture, forme en R un réservoir dont

la partie supérieure est mise en communication d'un côté avec le tube T_1 , qui sert de baromètre et sur lequel est branché l'entonnoir de remplissage T_3 , bouché avec un bouchon de caoutchouc paraffiné, et d'un autre côté avec le tube T_2 , dont une branche T_5 va au réservoir à gaz et une seconde branche T_6 va à la pompe à vide. Le robinet r_3 , soudé à la partie inférieure du réservoir R, sert de robinet de vidange.

Le fonctionnement de cet appareil est simple. On ferme le robinet r_1 , et on met du mercure dans le réservoir R par l'entonnoir T_3 qu'on a bien nettoyé pour qu'il n'y reste plus de trace de paraffine et qu'on bouche quand le réservoir est plein. On ferme le robinet r_3 , on ouvre les robinets r_2 et r_4 et on fait le vide dans l'appareil. Le baromètre M indique le degré de vide atteint.

Pour préparer une goutte, on ouvre très peu le robinet r_1 . Le mercure passe par le tube T_1 et sort sur le bloc d'acier où il s'étale sous la forme d'une large goutte. Lorsque celle-ci atteint la grandeur nécessaire, grandeur dont on peut se rendre compte par comparaison avec la petite règle graduée qui se trouve fixée latéralement sur le bloc B, on arrête l'accès du mercure en fermant le robinet r_1 .

L'horizontalité du bloc B, obtenue approximativement à l'aide d'un niveau à eau, est vérifiée par la goutte même, qui ne reste au milieu de la surface que lorsque celle-ci est parfaitement horizontale.

Avant de commencer les mesures on forme et on écarte successivement plusieurs gouttes, qui enlèvent

les traces d'impuretés qui pourraient rester dans le tube T_1 et à la surface du bloc B.

Lorsqu'on veut préparer la goutte de mercure dans un gaz on commence par faire le vide dans l'appareil. Ensuite on ferme le robinet r_1 pour couper la communication entre l'appareil et la pompe à vide et on ouvre avec une grande précaution le robinet r_2 . Le gaz pénètre dans l'appareil et on peut s'arrêter à la pression à laquelle on veut travailler, en fermant le robinet r_2 . On peut d'ailleurs préparer la goutte même à la pression normale, parceque le niveau du mercure dans le réservoir R peut être maintenu toujours au dessus du niveau de la surface du bloc B.

A la fin d'une expérience on écarte la goutte en inclinant légèrement l'appareil entier. Le mercure tombe sur la plateforme P, à l'intérieur de la cloche et on peut le ramasser en enlevant la cloche. Après avoir écarté la goutte employée dans une expérience on ferme le robinet r_2 on ouvre le robinet r_1 et en faisant le vide partiel dans l'appareil, le mercure qui se trouve dans le tube T_1 passe dans le réservoir R, après quoi on ferme le robinet r_1 . On peut ensuite recommencer.

Ce dispositif permet d'introduire le gaz dans l'appareil après la préparation de la goutte dans le vide, ou bien, de préparer la goutte après l'introduction du gaz.

La pompe à vide.

Dans quelques expériences de cette première partie de mon travail, j'ai employé comme pompe à vide une trompe à eau avec laquelle je pouvais obtenir dans l'appareil une pression de 11-15 m. m. de mercure. Cette trompe à eau, bonne pour commencer, présentait deux inconvénients fâcheux : 1° on ne pouvait pas obtenir un vide avancé ; et 2° il y avait toujours une certaine quantité de vapeur d'eau qui pénétrait dans l'appareil, malgré les précautions prises d'intercaler entre celui-ci et la trompe, des tubes en U contenant des substances desséchantes.

Pour la détermination de la tension superficielle du mercure dans le vide et pour les expériences faites à pression réduite, j'ai employé une pompe à mercure système Gaede, dont je parlerai dans la seconde partie de ce travail.

J'ai dû refaire aussi la plupart des expériences dans les gaz, pour vérifier les résultats déjà obtenus avec la trompe à eau.

Appareils de mesure.

Pour la mesure de la hauteur de la goutte de mercure je me suis servi, dans les premières expériences, d'un cathétomètre ordinaire dont le vernier me donnait 1/50 mm.

Plus tard j'ai remplacé cette méthode de mesure directe par une méthode photographique plus précise et plus commode, surtout lorsqu'il s'agissait de suivre de très près la marche de la variation de la tension superficielle.

Le mercure employé dans les expériences était du mercure très pur, distillé après chaque série d'expériences. Les parties de l'appareil qui devaient venir en contact avec le mercure, dont je mesurais la tension superficielle, quoique très bien nettoyées avant le montage de l'appareil, étaient encore nettoyées de temps en temps en y faisant passer une grande quantité de mercure fraîchement distillé. Le bloc d'acier B, sur lequel se formait la goutte, bien que débarrassé de toute trace de graisse par un chauffage prolongé, avant le montage, était frotté avec du papier de verre très fin et ensuite avec du papier filtre qui enlevait toutes les traces d'impuretés qui auraient pu salir le mercure.

Les robinets de l'appareil n'étaient pas graissés ; pour en assurer l'étanchéité ils étaient fixés dans des petits godets à mercure.

Les gaz.

J'ai étudié la tension superficielle du mercure

dans le vide, dans l'Air sec, privé d'Anhydride carbonique, dans l'Oxygène, l'Azote, l'Hydrogène, l'Anhydride carbonique, l'Anhydride sulfureux et l'Ammoniac.

Avant d'entrer dans l'appareil, les gaz passaient par un barboteur dans lequel se trouvait de l'acide sulfurique concentré et ensuite dans des tubes contenant du chlorure de calcium et de l'anhydride phosphorique qui servaient de desséchants

L'air employé était puisé de l'air de la chambre de travail. Il passait par un filtre de coton et ensuite par un barboteur avec de l'eau de chaux qui retenait l'Anhydride carbonique, avant d'entrer dans les tubes desséchants.

L'Hydrogène était préparé dans un appareil Kipp, par l'action de l'Acide sulfurique dilué, sur le Zinc chimiquement pur. Pour purifier le gaz je le faisais traverser un barboteur renfermant une solution de permanganate de potassium.

L'Oxygène employé était fourni par la Société de l'Air liquide. Il était purifié par un double passage dans une solution de potasse.

L'Azote était préparé en chauffant légèrement ensemble, dans un ballon de verre, de l'Azotite de potassium, du Chlorure d'ammonium, du bichromate de potassium et de l'eau et conduit dans un gazomètre à travers une solution acide de sulfate de fer. Avant l'introduction dans les appareils desséchants, il passait encore une fois dans une solution acidulée de sulfate de fer.

L'Anhydride sulfureux était préparé en chauffant dans un ballon de verre, de l'Acide sulfurique dilué avec des fils de cuivre pur.

L'Anhydride carbonique était préparé dans un appareil Kipp, par l'action de l'acide chlorhydrique dilué sur des morceaux de marbre.

L'Ammoniac était préparé par l'action de la chaux vive sur le Chlorhydrate d'ammonium pur, chauffé légèrement avec une petite quantité d'eau dans un ballon de verre. Il était desséché par ensuite, comme tous les autres gaz.

Méthode de mesure.

La relation qui donne la tension superficielle du mercure, dans la méthode de la large goutte est :

$$\sigma = \frac{\delta y^2}{2} \times 9,81 \quad \text{dynes/c.m.}$$

La densité du mercure δ , est connue et égale à 13,56, à la température ordinaire. Il suffit de mesurer y pour avoir σ . Nous avons dit que y est la distance verticale entre le plan horizontal tangent au sommet de la goutte et le plan équatorial de celle-ci.

Pour mesurer cette hauteur je me suis servi de la méthode suivante :

Derrière la cloche C se trouvait un arc aux charbons, dont la lumière est rendue parallèle par une lentille condensatrice convenable L (fig. 2). Ce fais-

ceau horizontal de lumière parallèle est dirigé sur la goutte par la fenêtre f' . En regardant de A, à l'œil nu, ou par la lunette du cathétomètre, la goutte apparaît comme une tache noire, dont les bords sont très nets.

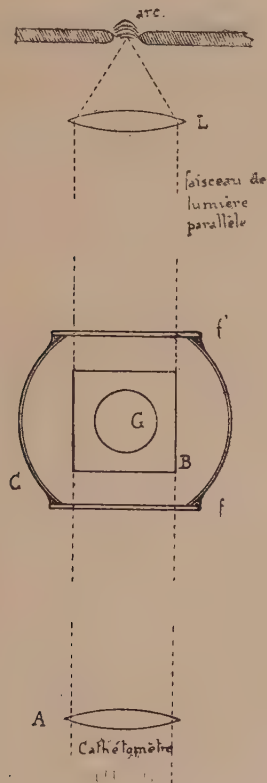


Fig. 2

Quoiqu'on puisse amener à coïncider le fil horizontal du reticule de la lunette avec l'image du bord supérieur de la goutte, cette opération est rendue

beaucoup plus facile en faisant tomber sur le sommet de la goutte, par un choc léger au plafond de la cloche, un grain de poussière et de viser ce grain.

Pour viser le plan équatorial de la goutte il est possible d'amener le croisement des fils réticulaires sur le bord de la goutte. Lorsque le fil vertical est tangent au bord on peut viser avec une approximation assez bonne le plan équatorial. Mais il y a un artifice assez commode, imaginé par Lippmann, et qui permet de marquer ce plan équatorial avec une approximation beaucoup plus grande.

Une petite source de lumière placée à environ 1 m. de distance de la goutte et à la même hauteur que celle-ci, forme sur le bord de la goutte son image sous la forme d'une petite étoile brillante qui marque très bien l'équateur de la goutte.

En effet le bord de celle-ci se comporte comme un miroir convexe qui donne une image virtuelle de la source. La distance à laquelle se trouve cette image à l'intérieur de la goutte est une petite fraction de millimètre à cause de la grande courbure de la surface réfléchissante. Le calcul montre que si la source est placée d'un centimètre plus haut ou plus bas que le plan équatorial de la goutte et à 1 m. de distance, son image se trouve à une distance d'environ 0,01 m.m. de ce plan équatorial.

Il est très facile de viser cette image brillante, sur le fond noir de la goutte.

Le cathétomètre était placé à une distance d'en-

viron 2 m. de la goutte, et sa lunette était parfaitement horizontale.

Pour mesurer y , on amène le fil réticulaire horizontal de la lunette tangent au sommet de la goutte (il cache l'image d'un grain de poussière qui se trouve sur la goutte) et on fait la lecture. Ensuite on déplace la lunette parallèlement à elle-même jusqu'à ce que le fil réticulaire horizontal vienne se superposer et cacher l'étoile lumineuse qui marque le plan équatorial de la goutte. La différence des deux lectures donne y .

Dans la méthode photographique j'éclairais la goutte de la même façon et j'employais la même image brillante d'une petite source lumineuse sur le bord de la goutte, pour marquer le plan équatorial. L'appareil photographique, un appareil ordinaire pour plaques 9×12 , muni d'un intermédiaire pour permettre l'emploi des plaques $4,5 \times 6$ avait un objectif dont la distance focale est d'environ 20 c.m.

Pour obtenir l'image de la goutte en grandeur naturelle, j'ai procédé de la manière suivante : J'ai pris une plaque voilée et je l'ai développée et fixée normalement. Ensuite j'ai tracé sur la gélatine noircie une dizaine de traits parallèles, distants d'environ 1 c.m. l'un de l'autre en me servant de la pointe d'un canif. J'ai obtenu de cette façon une dizaine de fentes très fines. J'ai coupé ensuite la plaque en suivant une ligne perpendiculaire sur le milieu des traits. En fixant l'une des deux moitiés de plaque, ainsi obtenues, sur le bloc d'acier juste au-dessus du

trou par lequel sort le mercure pour former la goutte, en m'arrangeant de façon qu'elle soit perpendiculaire au faisceau lumineux qui sert pour éclairer la goutte, je déplaçais l'appareil photographique jusqu'à ce que les images des traits de la plaque viennent se superposer exactement sur les traits correspondants de l'autre moitié de plaque, fixée sur le verre dépoli qui sert d'écran de mise au point dans l'appareil photographique (la gélatine étant du côté du verre dépoli).

Les distances entre les images des traits de la première moitié de plaque sont un peu modifiées par le phénomène de réfraction dans le verre dépoli, mais ces modifications sont si petites qu'on peut dire que les images sont obtenues en grandeur naturelle. En fixant l'appareil dans cette position et en photographiant une goutte, formée après avoir enlevé la plaque rayée, l'image obtenue était très nette, ce qui indique que la mise au point faite pour la plaque était bonne aussi pour la goutte. On peut dire, par conséquent, que de cette façon on obtient la photographie de la goutte en grandeur naturelle.

La méthode suivante employée pour vérifier les résultats obtenus par la méthode précédente est plus ~~commode~~.

Deux petits bouts de ~~fif~~ ~~de verre~~ de deux centièmes de millimètre d'épaisseur et de 5 m.m. ~~de longueur~~ sont collés perpendiculairement sur une petite tige de fer de 5 c.m. de longueur, qu'on place dans une position horizontale à 1 c.m. environ au-dessus

de la surface du bloc d'acier B. Cette petite tige repose sur deux montants en fil de fer, dont les bouts inférieurs sont fixés sur les faces latérales du bloc B, à la même distance des deux coins antérieurs de celui-ci. Comme le faisceau de lumière qui éclaire la petite tige est dirigé parallèlement aux arêtes latérales du bloc et comme la source lumineuse et le centre du bloc se trouvent sur le prolongement de l'axe optique de l'objectif de l'appareil photographique, un calcul très simple montre que même si la petite tige de fer n'était pas perpendiculaire sur la direction du faisceau lumineux, mais elle faisait avec cette direction un angle de 80° , l'erreur commise en prenant comme distance entre les deux fils de verre la projection de cette distance sur un plan perpendiculaire à la direction du faisceau lumineux, ne dépasserait pas 2 %. Pour un angle de 89° l'erreur n'est plus que 0,016 %, pour une distance entre les deux fils égale à 10 m.m.

La tige de fer qui porte les deux fils de verre se trouve juste au-dessus du centre de la goutte. Quand on met celle-ci au point, les deux fils de verre donnent chacun une image sous la forme d'un petit trait noir perpendiculaire sur la surface de la goutte. Sur les chichés négatifs on obtient l'image de la goutte sous la forme d'une tache blanche, et au-dessus l'image de la tige et les images des deux fils de verre qui se présentent comme deux raies blanches verticales.

Soit d , la distance réelle entre les deux fils de

verre. Soit d' la distance entre leurs images sur la plaque photographique. Soit y' la hauteur de l'image de la goutte et y la hauteur réelle de la goutte. On aura :

$$\frac{y}{y'} = \frac{d}{d'}$$

relation de laquelle on tire la valeur de y :

$$y = \frac{y'd}{d'}$$

où y' et d' sont mesurables sur la plaque et d est également connu.

L'emploi de l'une ou de l'autre de ces méthodes est nécessaire pour la détermination de la valeur de la tension superficielle du mercure dans le vide. Pour les autres expériences on peut s'en dispenser puisqu'on connaît la valeur de la tension superficielle dans le vide. On n'a qu'à prendre avant chaque expérience une photographie de la goutte de mercure dans le vide, qui servira de photographie témoin. On fixe ensuite l'appareil photographique de façon que dans une expérience toutes les photographies de la goutte soient prises dans les mêmes conditions pour qu'elles puissent être comparées à l'image témoin. Si dans une expérience on a plusieurs photographies à faire, on doit s'arranger pour les prendre toutes sur la même plaque, parce que deux photographies prises sur deux plaques différentes ne sont presque jamais comparables. Ceci tient au fait que les plaques n'oc-

cupent pas toutes la même place dans le châssis et aussi au fait que le changement de châssis peut déplacer l'appareil. Pour ces raisons il est préférable d'avoir pour chaque plaque une photographie témoin et je me suis astreint à le faire.

CHAPITRE II

Valeur de la tension superficielle du mercure dans le vide.

J'ai commencé par déterminer la valeur de la tension superficielle du mercure dans le vide, avant d'aborder l'étude de ses variations dans les gaz. Comme la trompe à eau employée pour faire le vide ne donnait qu'un vide assez imparfait (10-15 m. m. de mercure) les résultats obtenus ne présentaient pas assez de garantie. En effet, on verra plus tard que l'action du gaz à cette pression est assez sensible. J'ai donc repris ces expériences quand j'ai disposé d'une bonne pompe à vide. La pompe Gaede poussait le vide jusqu'à ce qu'il n'y eut plus de déchargé entre deux électrodes à 4 c. m. l'une de l'autre, dans un tube à rayons X, soudé sur le tube T₁ (fig. 1), près de l'appareil.

Le tableau N° 2 contient les résultats obtenus par lecture directe, à l'aide du cathétomètre.

Stöckle avait trouvé comme valeur moyenne 435,6 dynes/cm. et M. Gouy (c. f.) donne comme valeur moyenne, obtenue par des mesures directes dans des conditions excellentes, 436 dynes/c.m.

TABLEAU N° 2

Valeur de la tension superficielle du mercure
dans le vide :

Diamètre de la goutte en c.m.	γ en c.m.	σ dynes/c.m.
3,2	0,257	439
3,6	0,256	436
3,0	0,257	439
3,6	0,256	436
4,1	0,255	433
3,1	0,257	439
3,7	0,255	433

Valeur moyenne : 436,6 dynes/c.m.

J'ai répété ces expériences en employant la méthode photographique qui permet une précision plus grande dans les mesures. Je mesurais les hauteurs γ sur les images de la goutte obtenues par la photographie, à l'aide d'un comparateur qui donne le millièème de millimètre.

Toutes les précautions prises, pour que l'image de la goutte soit obtenue en vraie grandeur, j'ai trouvé les résultats compris dans le tableau suivant, N° 3. (Ces valeurs correspondent toutes à un diamètre de la goutte de 3,6 c. m.).

TABLEAU N° 3

Valeur de la tension superficielle du mercure
dans le vide :

(Méthode photographique)

γ (c.m.)	σ (dynes/c.m.)
—	—
0,2566	438,0
0,2558	435,3
0,2562	436,7
0,2558	435,3
0,2560	436,0

Moyenne : 436,3 dynes/c.m.

Les conditions dans lesquelles était préparée la goutte étaient toujours les mêmes : même diamètre de la goutte, même pression atmosphérique, même température (15°).

La valeur moyenne ainsi obtenue, 436,3 dynes/c.m. sera la valeur de comparaison que j'affecterai à toutes les photographies témoin (photographies de la goutte dans le vide) prises dans toutes les expériences qui suivront.

CHAPITRE III

La tension superficielle du mercure dans les gaz.

Stöckle, dans ses expériences, avait déterminé la valeur de la tension superficielle d'une surface fraîche de mercure et ensuite la tension superficielle d'une surface qui avait subi pendant une heure l'action du gaz.

Pour pouvoir suivre de plus près la marche du phénomène, j'ai déterminé la valeur de la tension superficielle du mercure d'abord pour une surface fraîche, ensuite pour une surface qui avait subi pendant un temps variable l'action du gaz et enfin la tension superficielle de la même surface après 24 heures de contact avec le gaz (1).

Le tableau N° 4 donne les résultats complets obtenus dans l'air, l'Oxygène, l'Azote, l'Hydrogène, l'Anhydride carbonique, l'Anhydride sulfureux et l'Ammoniac.

(1) Une partie des résultats ainsi obtenus ont déjà été publiés dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris. 1921, T 172, p. 1474.

TABLEAU N° 4

Les variations de la tension superficielle
du mercure dans les gaz à la pression normale.

Tension superficielle en dynes/c.m.

Temps	Air	O.	Az	H.	CO ²	SO ²	NH ³
10 sec.	517	505	524	477	509	438	450
1 min.	510	479	522	465	503	406	436
2 »	502	469	515	461	493	390	430
3 »	495	464	507	458	487	385	429
4 »	487	458	498	455	481	380	428
5 »	481	455	491	454	477	376	427
10 »	458	446	463	449	464	368	421
15 »	447	443	450	446	459	365	420
20 »	445	439	447	444	455	363	419
30 »	441	436	443	443	451	360	418
45 »	437	432	440	442	447	357	417
60 »	435	430	438	439	442	355	416
24 h.	418	417	419	419	420	337	390

Un examen rapide de ce tableau nous montre que dans le cas de l'Ammoniac et surtout de l'Anhydride sulfureux, l'action du gaz est particulièrement vive. Il est possible que ces gaz produisent une réaction chimique dont le résultat soit un décroissement très

rapide et très grand de la valeur de la tension superficielle.

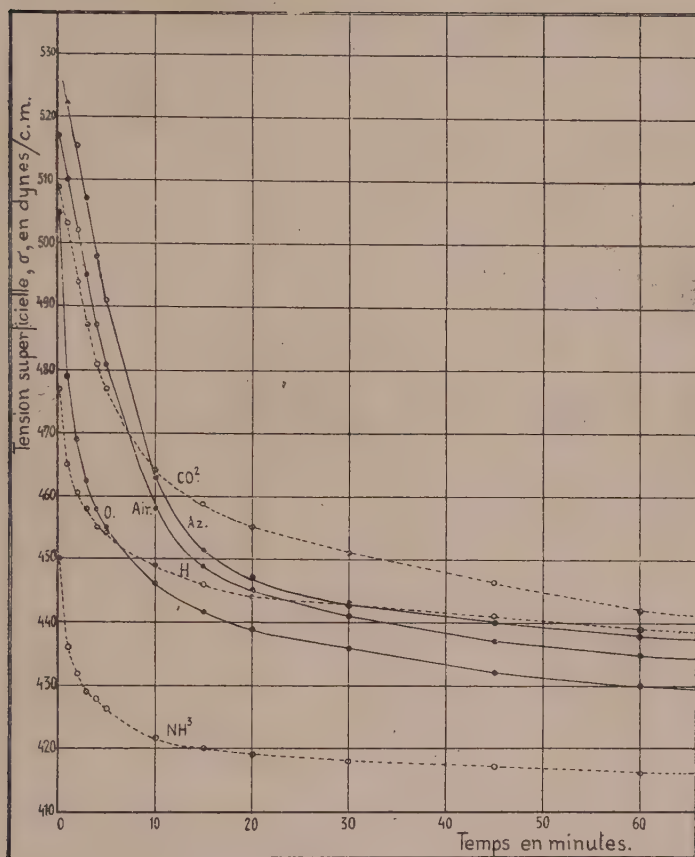


Fig. 3

Pour les autres gaz l'action est moins vive ; toutefois les variations restent encore assez grandes.

La figure N° 3 donne les courbes obtenues en portant en ordonnées la valeur de la tension superficielle.

cielle exprimée en dynes/c.m. et en abscisses le temps en minutes.

On y voit que dans le cas de l'Oxygène, la variation de la tension superficielle est très rapide, surtout au début ; elle est moins rapide dans l'Azote et moyenne dans l'Air. D'ailleurs la courbe entière qui correspond à l'Air est comprise entre la courbe de l'Azote et celle de l'Oxygène.

Dans l'Hydrogène la tension superficielle paraît diminuer très vite pendant les 10 premières minutes et beaucoup plus lentement ensuite ; si lentement même que la courbe qui lui correspond coupe les courbes de l'Oxygène, de l'Air et de l'Azote dans les limites même de la figure.

Dans l'Anhydride carbonique la variation est plus lente que dans les autres gaz.

Dans toutes ces expériences la surface de mercure était préparée dans le gaz même. Les premières mesures étaient faites toujours après 10 secondes de contact de la surface du mercure avec le gaz. Après ces 10 secondes l'ordre dans laquelle se classent les gaz d'après leur influence sur la valeur de la tension superficielle est : l'Azote, l'Air, l'Anhydride carbonique, l'Oxygène, l'Hydrogène, l'Ammoniac et l'Anhydride sulfureux.

Par conséquent dans le cas où la surface du mercure prend naissance *dans le gaz*, immédiatement après sa formation elle a une tension superficielle *beaucoup plus grande que dans le vide*. C'est seulement après environ une heure de contact que la ten-

sion superficielle atteint sa valeur correspondante au vide, pour *diminuer encore* et pour atteindre après 24 heures de contact une valeur d'environ 400 dynes pour tous les gaz.

*La valeur initiale de la tension superficielle
du mercure dans les gaz.*

Dans les expériences qui précèdent, les premières mesures étaient faites, qu'il s'agisse de la méthode d'observation directe, ou de la méthode photographique, après 10 secondes, environ, de contact de la surface du mercure avec les gaz. Le tableau N° 4 et la fig. 3 montrent qu'au début du contact l'action du gaz sur la tension superficielle du mercure est très vive. Elle doit être d'autant plus vive pendant les premiers instants de la vie de la surface dans le gaz. Les valeurs de la première ligne de ce tableau ne donnent qu'une idée imparfaite de la *valeur initiale* de la tension superficielle du mercure dans les gaz.

Dans le but de connaître avec plus de précision cette valeur initiale, je me suis servi d'un dispositif cinématographique qui me permettait de suivre de très près les variations que subit la goutte de mercure pendant et après sa formation dans le gaz.

Une roue de 60 c.m. de diamètre, enfermée dans une grande boîte de carton de forme parallépipédique, étanche à la lumière, et munie d'un objectif

photographique de 60 c.m. de distance focale, placé à la hauteur du diamètre horizontal de la roue, portait sur sa jante, une pellicule photographique de 4,5 c.m. de largeur et de 60 c.m. de longueur. Cette roue était mise en mouvement autour de son axe, avec une vitesse linéaire périphérique de 6 c.m. par seconde, par un petit moteur électrique. Pour obtenir des photographies à des intervalles de temps connus et avec des temps de pose assez courts, pour que les images ne fussent pas déformées, j'ai employé un obturateur rotatif formé d'un disque de carton, de 30 c. m. de diamètre, qui était percé près de son bord, dans la direction d'un de ses rayons, d'une fente rectangulaire de 5 c.m. de longueur et d'un millimètre de largeur. Ce disque était animé d'un mouvement de rotation produit par une transmission reliée au même moteur électrique. Des démultiplicateurs de vitesse convenables me permettaient d'obtenir de 1 à 10 images par seconde. Comme la circonférence du disque obturateur est de 942 m.m., pour 5 rotations par seconde, le temps de pose pour chaque photographie était de $1/4710$ sec. Pendant ce temps, le film se déplaçait de 0,01 m.m. environ, déplacement qui est de l'ordre des erreurs d'expérience.

Pour obtenir les images de la goutte en grandeur naturelle, je procédais de la manière suivante : L'objectif de l'appareil est fixé dans un tube de laiton qui peut coulisser dans un autre tube de laiton, fixé à la boîte dans laquelle se trouve la roue qui porte le film. On enlève l'objectif avec son tube et on le

fixe à une distance de la goutte de mercure telle, qu'on obtienne sur un écran de verre dépoli, placé derrière l'objectif et à une distance égale à la distance à laquelle se trouve le film derrière l'objectif lorsque l'appareil est monté, une image de la goutte en grandeur naturelle (méthodes indiquées pages 29-32). L'objectif étant bien fixé dans cette position, on approche la boîte avec le film en faisant glisser le tube porte-objectif dans le tube de celle-ci. Un repère tracé sur le tube de l'objectif, indique la position dans laquelle celui-ci doit se trouver par rapport au film. Le tube de l'appareil est muni d'un diafragma rideau qui reste fermé pendant cette opération. L'objectif reste toujours fixé dans son support. Quand il s'agit de changer le film impressionné, on recule la boîte qui contient la roue. La partie supérieure de cette boîte est mobile de façon qu'on puisse l'enlever pour remplacer le film.

Dans cette série d'expériences la goutte de mercure prend toujours naissance dans le gaz. Lorsqu'elle atteint un diamètre convenable, on déclanche l'appareil photographique, qui prend de cette manière quelques images de la goutte avant son épanouissement complet. Quand celle-ci atteint un diamètre d'environ 3 c.m. on arrête l'accès du mercure. L'appareil continue à prendre les images de la goutte complètement épanouie.

Le temps nécessaire pour la formation d'une goutte est de 5 à 6 secondes. C'est la valeur au bout de ces 5 ou 6 secondes que j'ai prise dans chaque

expérience comme valeur initiale de la tension superficielle. On reconnaît facilement l'image de la goutte correspondant à cette valeur, parceque à partir de cette image le diamètre de la goutte reste constant.

Le tableau N° 5 contient les résultats obtenus :

TABLEAU N° 5

Valeur initiale de la tension superficielle du mercure.

	O	Az	Air	H	CO ²	SO ²	NH ³
5 sec.	525	540	532	510	519	477	476
10 sec.	505	524	517	477	509	438	450

Bien que ce tableau ne donne pas les valeurs tout à fait initiales, il donne tout de même une indication sur la vitesse avec laquelle varie la tension superficielle du mercure dans les gaz au début du phénomène.

Il est intéressant de remarquer, par exemple, la grande variation dans l'Hydrogène, prévue déjà lors de l'examen du tableau N° 4, et qui apparaît bien nettement ici, bien que la formation de la goutte demande un laps de temps qu'il est impossible de réduire, et pendant lequel l'action du gaz s'exerce vivement. Dans la méthode de la large goutte on ne peut pas s'approcher davantage du moment initial de la vie de la surface.

CHAPITRE IV

La variation de la tension superficielle du mercure dans les gaz avec la pression.

La formule de Gibbs modifiée pour l'adsorption des gaz (V. page 12) donne la quantité de gaz adsorbé, en fonction de la pression du gaz p , de la variation de la tension superficielle, de la constante des gaz R , et de la température absolue T .

J'ai cru intéressant d'étudier la variation de la tension superficielle du mercure dans un gaz à des pressions variables, dans le but de voir, dans l'hypothèse d'une adsorption du gaz à la surface, quel est l'effet des variations de pression sur l'adsorption et surtout sur la tension superficielle.

Dans cette série d'expériences je me suis servi de l'appareil qui m'a servi aussi pour les recherches faites sur les propriétés photoélectriques du mercure. Cet appareil ne diffère guère de l'appareil déjà décrit (V. page 19) que par le dispositif de production de la goutte de mercure (1).

(1) Pour réaliser ce nouveau dispositif, je me suis inspiré du dispositif employé par M. Gouy : Annales de Physique 16, 1916, p. 5.

Dans le premier appareil la goutte se formait sur la surface horizontale et bien polie d'un bloc d'acier. Malgré toutes les précautions prises pour rendre cette surface horizontale et surtout pour en garder l'horizontalité, la goutte ne se forme que très rarement au milieu de cette surface. Le plus souvent, à cause du courant de mercure qui sort sur la surface d'acier et parfois à cause des défauts d'horizontalité de celle-ci, la goutte se déplace et en même temps se déforme, de sorte qu'elle ne présente presque jamais une section horizontale circulaire, mais légèrement elliptique. La courbure des bords n'étant plus la même, les conditions demandées pour que la méthode de la large goutte soit applicable ne sont plus remplies et ceci nuit à la concordance des résultats. En outre, dans la méthode photographique, l'appareil photographique reste toujours dans la même position, étant réglé pour une certaine distance de la goutte. Si celle-ci ne se forme plus à sa place, elle ne sera plus au point.

Pour éviter tous ces inconvénients, j'ai remplacé le bloc d'acier par une petite cuvette de porcelaine de 3,6 c.m. de diamètre (Fig. 4) dont les bords supérieurs sont polis à l'éméri très fin. Regardée d'en haut, cette cuvette se présente avec une forme circulaire. D'ailleurs même si son contour présentait des défauts de courbure, comme elle reste fixe dans l'appareil, la forme de la goutte serait toujours la même et les expériences resteraient parfaitement comparables.

Cette cuvette est percée dans son milieu par un trou de 1 m.m. de diamètre. Elle est mastiquée sur un disque circulaire de laiton E, qui est percé dans son milieu et dans le trou duquel est soudé un tube de laiton de 2 c.m. de longueur. Dans ce tube est fixé au golaz un tube de verre T, dont le bout supérieur, bien rodé, est mastiqué à la gomme laque directement sur le fond de la cuvette de porcelaine, de fa-

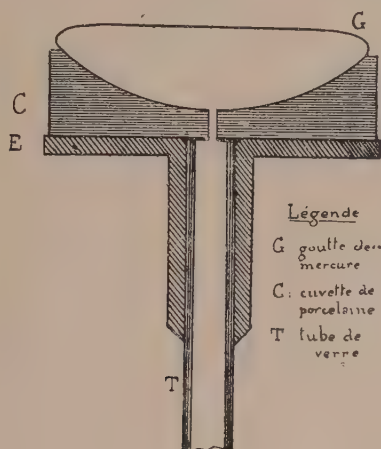


Fig. 4

çon que le mercure qui se trouve dans ce tube, et qui sert aux expériences ne vienne pas en contact avec le laiton.

La cloche métallique est remplacée par une cloche de verre cylindrique, qui permet une maniabilité et une étanchéité meilleure que celle de la cloche métallique.

Le gaz employé a été toujours l'air sec, privé de l'Anhydride carbonique qu'il contient. Les pressions ont été successivement : 1, 20, 100 et 760 m.m. de mercure.

Les expériences ont été faites de deux manières différentes :

Première méthode : Goutte préparée dans le vide.

Une large goutte est préparée dans le vide et photographiée pour avoir la photographie témoin. On introduit ensuite le gaz à la pression nécessaire et on fait une seconde photographie immédiatement après l'introduction de celui-ci. Le temps nécessaire à l'introduction du gaz dans l'appareil varie entre 5 et 10 sec., d'après la pression à laquelle on en arrête l'accès. On prend ensuite les photographies de la goutte après 5, 10 et 30 minutes de contact de sa surface avec le gaz.

Deuxième méthode : Goutte préparée dans le gaz.

Dans cette deuxième méthode une goutte de mercure est d'abord préparée dans le vide, comme dans la méthode précédente. Une photographie de cette goutte prise au début de l'expérience dans le vide servira de photographie témoin. Elle correspond à une tension superficielle de 436,3 dynes/c.m.

Ensuite, en ouvrant le robinet d'accès du gaz, j'introduisais dans l'appareil le gaz à la pression nécessaire, mesurée soit par le petit manomètre de la

pompe Gaede, lorsqu'elle était faible, soit par le grand manomètre de l'appareil, lorsqu'elle dépassait 20 m.m. de mercure.

Après avoir armé l'appareil photographique, j'ouvrais le robinet commandant l'accès du mercure dans la cuvette. Une goutte fraîche remplaçait la précédente, préalablement écartée, et ensuite, après avoir laissé s'écouler une certaine quantité de mercure, je fermais le robinet d'accès de celui-ci, et je prenais une photographie de la dernière goutte qui s'était formée ainsi en présence du gaz. Les remous du mercure ne permettaient pas de prendre cette photographie tout de suite, mais seulement après 2 ou 3 sec. de la fermeture du robinet. Une seconde photographie était prise au bout de 5 minutes de contact du mercure avec le gaz et les suivantes après 10, 15 et 30 minutes. Toutes ces photographies étaient prises sur la même plaque de façon qu'elles fussent comparables.

De la mesure des hauteurs, y , des images de la goutte, obtenues en grandeur naturelle sur la plaque, je déduisais les valeurs correspondantes de la tension superficielle.

Le tableau N° 6 contient les valeurs de σ , obtenues par les deux méthodes, dans l'Air sec, privé d'Anhydride carbonique, aux pressions de 1 m.m., 20 m.m. 100 m.m. et 760 m.m. et à une température d'environ 15°.

En portant en ordonnées les valeurs de la tension superficielle σ (exprimées en dynes/cm.) et en

abscisses les valeurs du temps (exprimées en minutes), on obtient les courbes de la Fig. 5.

TABLEAU N° 6

Variations de la tension superficielle du mercure dans les gaz avec la pression.

Temps	Tension superficielle σ = dynes/c.m.							
	Goutte préparée dans le vide.				Goutte préparée dans le gaz.			
	1	20	100	760	1	20	100	760
	(en millimètres)							
0 (vide)	436,0	436,0	436,0	436,0	436,0	436,0	436,0	436,0
5 sec.	435,0	434,0	431,0	426,0	445,0	463,5	485,0	516,5
5 min.	429,0	424,0	421,0	411,0	438,0	450,0	459,0	480,5
10 »	427,0	421,5	416,5	408,0	435,0	442,0	446,0	458,5
15 »	426,0	420,0	415,0	406,5	433,0	438,0	440,0	447,0
30 »	424,0	418,0	413,0	402,5	429,5	433,5	435,0	441,0

L'examen du tableau N° 6 et de la Fig. 5 nous montre que l'action du gaz sur la couche superficielle dépend du mode de formation de la goutte.

Lorsque la goutte est préparée dans le vide et que l'on introduit ensuite le gaz à une pression quelconque, on ne trouve aucune augmentation de la valeur initiale de la tension superficielle. Toutes les valeurs qu'on obtient sont plus petites que la valeur dans le vide. Les courbes (en pointillé dans la Figure 5) qui correspondent à ces valeurs, sont toutes au-dessous de l'horizontale qui correspond à la tension superficielle dans le vide.

L'action du gaz est, dans ce cas, fonction de la pression : elle est d'autant plus intense que la pression est plus grande.

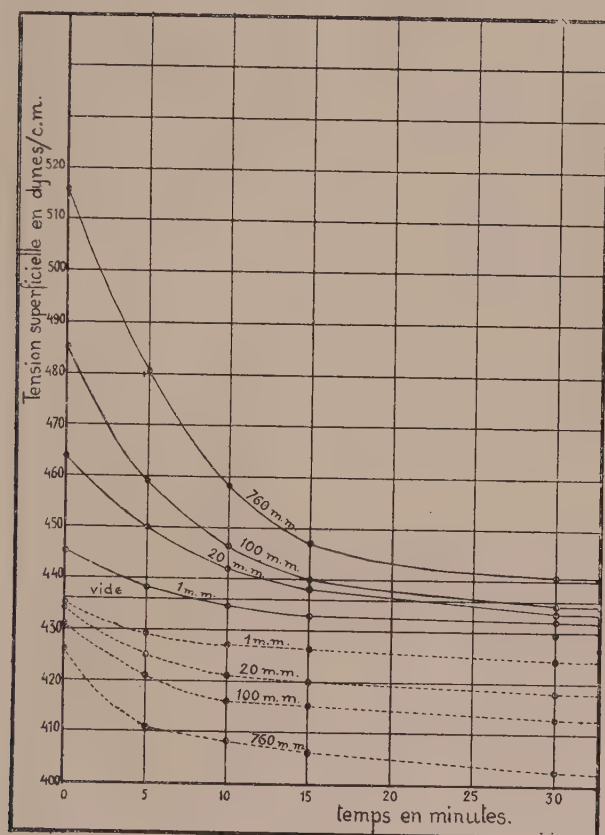


Fig. 5

VARIATIONS DE LA TENSION SUPERFICIELLE DU MERCURE
DANS LES GAZ, AVEC LA PRESSION

Lorsque la goutte est préparée dans un gaz (deuxième méthode), la valeur initiale de la tension

superficielle est plus grande que la valeur de cette tension superficielle dans le vide. Plus la pression du gaz est grande, plus cette augmentation de la valeur initiale de la tension superficielle est grande.

La courbure des courbes est, elle aussi, plus grande lorsque la pression du gaz est plus grande et le temps au bout duquel la tension superficielle atteint la valeur correspondante au vide, c'est-à-dire 436,3 dynes/c.m., est supérieur à 30 minutes pour le gaz à la pression de 760 m.m. ; il se réduit à 27 minutes pour le gaz à la pression de 100 m.m. ; à 20 minutes pour la pression de 20 m.m., à 8 minutes seulement pour la pression de 1 m.m.

Ces observations nous montrent l'influence de la pression du gaz sur l'action que celui-ci exerce sur la surface du mercure.

Toutes les expériences qui viennent d'être décrites, mettent en évidence l'influence que les gaz ont sur la surface du mercure. La couche superficielle dont l'existence est indiscutable, semble être le siège de phénomènes dans la production desquels les gaz ont une importance évidente.

En l'absence du gaz, c'est-à-dire dans le vide, la tension superficielle a une valeur invariable, ce qui montre que la couche superficielle du liquide ne subit aucune modification. Dès qu'elle est mise en contact avec un gaz, la valeur de la tension superficielle diminue et d'autant plus vite que la pression est plus grande. Lorsque, au contraire, la surface du mercure prend naissance dans le gaz, sa tension su-

perficielle commence par avoir une valeur plus grande que dans le vide, pour décroître ensuite vers une limite inférieure à la valeur dans le vide et indépendante de la nature du gaz.

Cet ensemble de phénomènes rend l'étude de la couche superficielle très intéressante.

DEUXIEME PARTIE

PROPRIETES PHOTOELECTRIQUES DU MERCURE

Les théories de Laplace et de Gauss sur la capillarité, reposaient sur l'idée de l'adhésion qui existe entre les molécules superficielles des liquides. La conception actuelle sur ces phénomènes de surface abandonne complètement cette notion assez mal précisée d'adhésion et attribue les propriétés capillaires des liquides aux forces de nature, électrostatique, qu'exercent les uns sur les autres, les électrons et les noyaux positifs des atomes dont est formée la couche superficielle d'un liquide.

Dans une théorie très intéressante, Frenkel (1) étudie cette couche superficielle au point de vue des forces électrostatiques qui s'y exercent, en prenant comme point de départ, l'existence d'une couche double électrique à la surface d'un corps. Il calcule la charge, l'intensité du champ électrique dans les di-

(1) Frenkel : On the Surface Electric Double-Layer of Solid and Liquid Bodies. Philosophical Magazine XXXIII, 1917, p. 297.

vers points de la couche double, en déduit le potentiel intrinsèque, origine du potentiel de contact entre deux corps, et l'énergie superficielle. Il trouve que l'énergie électrique que possède une tranche de la couche double superficielle, ayant comme surface l'unité de surface, est numériquement égale à la tension superficielle, d'où il déduit que cette dernière est due exclusivement à l'énergie électrostatique de cette double couche superficielle.

Conformément à cette conception les variations de l'une de ces deux grandeurs, énergie électrique de la couche double et tension superficielle, doivent entraîner les variations de l'autre.

Les phénomènes **photoélectriques** semblent indiqués pour mettre en évidence une relation éventuelle entre ces caractéristiques de la surface d'un corps et le mercure, qui, en tant que métal a des propriétés photoélectriques et, en tant que liquide possède une couche superficielle dont la tension est facilement mesurable, se prête très bien à cette sorte d'expériences.

CHAPITRE PREMIER

Les phénomènes photoélectriques.

La découverte de ces phénomènes remonte à Hertz, qui, en 1887, à l'occasion des recherches qu'il avait entreprises sur la décharge oscillante, avait observé que le passage de l'étincelle électrique entre deux électrodes chargées est facilité lorsque ces électrodes sont éclairées avec de la lumière ultraviolette. Les recherches de plusieurs physiciens, qui ont depuis abordé cette question, ont permis d'en connaître les détails et d'en trouver les lois.

Rappelons brièvement en quoi consistent ces phénomènes.

Lorsque la surface fraîche, donc très propre, d'un métal isolé est soumise à l'action des radiations lumineuses d'une certaine longueur d'onde, ou, ce qui revient au même, d'une certaine fréquence, cette surface peut mettre en liberté un certain nombre de charges électriques négatives (électrons).

Le phénomène est moins évident dans un gaz, dont l'ionisation par la lumière pourrait le modifier,

mais dans le vide ce phénomène étranger disparaît et le phénomène photoélectrique devient évident.

Si le métal, bien isolé des influences électriques extérieures, est mis en communication avec un électromètre, l'émission des électrons est mise en évidence par la charge positive correspondante que gagne le métal et qui peut être mesurée par la déviation de l'électromètre.

Si, au contraire, la surface métallique sur laquelle agissent les radiations est bien isolée et si près d'elle se trouve une plaque de métal en communication avec un électromètre, cette plaque recueillera les électrons émis et l'électromètre accusera une charge négative.

Lorsque, dans ces conditions, le métal qui peut émettre des électrons est soumis pendant quelque temps à l'action de la lumière, à un moment donné l'émission s'arrête. La cause est la charge positive que gagne le métal par l'émission des électrons. Cette charge crée à la surface du métal un champ positif qui empêche les électrons de quitter la surface. Il suffira de créer à la surface un champ négatif, compensateur de ce champ positif, en chargeant le métal à un potentiel négatif suffisamment élevé, pour que l'émission recommence. En augmentant progressivement ce potentiel négatif, on observera que l'émission devient de plus en plus grande, sans toutefois, dépasser une limite qui correspond à la plus grande intensité du courant d'électrons, appelé courant de saturation.

Les travaux de Lenard (1), Lienhop (2), Millikan (3), Ladenburg (4), Hallwachs (5), Elster et Geitel (6), Pohl et Pringsheim (7), Richardson et Compton (8), Klages (9), etc., ont permis de trouver les deux lois qui régissent ces phénomènes :

1° L'intensité du courant d'électrons est proportionnelle à la quantité d'énergie reçue, quelle que soit la longueur d'onde de la lumière incidente.

2° La vitesse des électrons émis augmente avec la fréquence de la lumière excitatrice.

Sous l'action d'une radiation quelconque, l'énergie cinétique d'un électron peut augmenter. Cette augmentation de l'énergie cinétique, qui est fonction de la fréquence de la radiation, peut atteindre une valeur telle, que l'électron puisse quitter l'orbite qu'il

(1) Lenard : *Annalen der Physik* 2, 1900, p. 486 ; 8, 1902, p. 149 ; 28, 1909, p. 28.

(2) A. Lienhop : *Annalen der Physik* 21, 1906, p. 281.

(3) Millikan : *Physical Review* 6, 1915, p. 55 ; 7, 1916, p. 18.

(4) Ladenburg : *Ann. der Physik* 12, 1903, p. 570.

(5) Hallwachs : *Ann. der Physik* 23, 1907, p. 459.

(6) Elster et Geitel : *Wiedemann's Annalen* 43, 1891, p. 225 ; 52, 1893, p. 433 ; *Phys. Zeitschrift* 11, 1910, p. 257 ; 12, 1911, p. 609 ; 13, 1912, p. 468.

(7) Pohl et Pringsheim : *Phil. Mag.* 26, 1913, p. 1017 ; *Journ. de Phys.* 5, 1914, p. 525.

(8) Richardson et Compton : *Physical Review* 1913, p. 382.

(9) A. Klages : *Annalen der Physik* 31, 1910, p. 343.

suit autour du noyau de l'atome. Il est arraché de l'atome, traverse la couche double électrique qui forme la surface du métal et quitte celui-ci avec une vitesse qui dépend de la perte d'énergie qu'il a subi en traversant le champ superficiel. Il s'ensuit qu'à partir d'une certaine fréquence, le gain d'énergie cinétique sera insuffisant pour arracher l'électron. Cette fréquence s'appelle *fréquence critique*. On la désigne d'habitude par ν_0 .

L'énergie des électrons émis est liée à la fréquence par l'équation d'Einstein :

$$\frac{1}{2}mv^2 = h(\nu - \nu_0)$$

dans laquelle h est la constante de Plank, ν la fréquence de la lumière excitatrice, et ν_0 la fréquence critique. Le produit $h\nu_0$ est l'énergie perdue par l'électron pendant son parcours dans la couche double électrique de la surface du métal.

S'il y a plusieurs radiations excitatrices de fréquences différentes, il y aura des électrons qui quitteront la surface avec des vitesses initiales variées. La vitesse initiale maxima correspondra à la fréquence la plus élevée (1).

Supposons maintenant que la fréquence de la

(1) L'effet tel que nous l'avons décrit, est l'effet normal. Les métaux alcalins présentent aussi un effet sélectif qui est caractérisé par le fait que parmi les fréquences excitatrices, il y a un groupe de fréquences pour lesquelles l'effet subit une augmentation anormale, effet qui présentera un maximum pour une « *fréquence optima* », caractéristique du métal.

radiation excitante est quelconque, mais plus grande que la fréquence critique ; il y aura une émission d'électrons, parce que l'énergie cinétique qu'ils possèdent, après avoir traversé le champ électrique superficiel, est suffisante pour les arracher à la surface.

Chargeons le métal qui émet des électrons, à des potentiels positifs, croissants (2) ; nous allons créer à la surface un champ électrique que doivent traverser les électrons pendant l'émission. Il arrivera un moment où toute l'énergie cinétique gagnée par l'électron sous l'action de la radiation, sera dépensée pour vaincre le champ électrique créé par la charge de la surface ; l'émission s'arrêtera.

Dans le cas de plusieurs radiations excitatrices l'émission s'arrêtera dès que le champ électrique superficiel aura une intensité assez grande pour absorber l'énergie cinétique des électrons qui possèdent la vitesse initiale maxima. Nous appellerons *potentiel critique* le potentiel positif nécessaire pour créer le champ capable d'arrêter complètement

Voilà les longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences optima pour les divers métaux alcalins (Travaux de Miss Seiler : Color sensitiveness of Photoelectric Cells, Astroph. Journ. 52, 1920, p. 129.)

Li	0,405 μ	Rb.	0,473 μ
Na.	0,419 μ	Cs.	0,538 μ
K.	0,440 μ		

(2) Le potentiel négatif auquel on charge la goutte pour en augmenter l'émission s'appelle potentiel accélérateur ; le potentiel positif qui empêche les électrons de quitter la surface s'appelle potentiel retardateur.

l'émission photoélectrique. Sa valeur est comprise entre + 2 et + 4 volts pour la plupart des métaux.

Lenard (1) a montré qu'entre ce potentiel critique et la vitesse initiale maxima des électrons émis, existe la relation :

$$(1) \quad v = 5,7 \times 10^7 \sqrt{P}$$

dans laquelle v est la vitesse initiale maxima et P le potentiel critique. La mesure de ce potentiel critique nous permet de déterminer la vitesse initiale maxima des électrons photoélectriques.

Je me suis proposé, dans cette partie de mes recherches, de chercher si les variations de la tension superficielle ont quelque relation avec les vitesses initiales maxima des électrons photoélectriques.

Une surface fraîche de mercure, une large goutte, est préparée dans le vide, dans une petite cuvette de porcelaine. Soumettons-la à l'action d'un faisceau de radiations ultraviolettes (2), capables de provoquer une émission d'électrons.

Si ces radiations ont des fréquences variées, les vitesses initiales des électrons émis seront variées.

(1) Lenard : Ueber die lichtelectrische Wirkung. Ann. der Physik 2. 1900, p. 359 ; 8, 1902, p. 149.

(2) Pour le mercure ce sont seulement les radiations ultraviolettes qui peuvent provoquer une émission photoélectrique. Les radiations de longueur d'onde supérieure à $0,290\mu$, environ, n'excitent plus d'émission.

A l'aide d'une source d'électricité, chargeons la goutte à des potentiels positifs croissants. Arrivés au potentiel critique, l'émission sera arrêtée complètement : En portant la valeur de ce potentiel critique dans la relation (1) (page 64), nous pourrions calculer la vitesse initiale maxima des électrons émis par la surface, ou, ce qui revient au même, la fréquence critique pour une surface fraîche de mercure.

Mettons ensuite la surface du mercure en contact avec un gaz. Après 24 heures de contact, déterminons, comme nous l'avons fait pour la surface fraîche, le potentiel critique de la surface qui a subi l'action du gaz. Ce potentiel nous permettra de calculer la vitesse initiale maxima des électrons émis par la surface du mercure, modifiée par le contact avec le gaz.

Si nous avons déterminé en même temps la valeur de la tension superficielle de la goutte fraîche et celle de la goutte vieillie, nous pourrions comparer leurs variations, avec les variations de la vitesse initiale maxima des électrons.

Nous savons déjà que la valeur de la tension superficielle du mercure diminue après 24 heures de contact de la surface avec le gaz. L'hypothèse d'une relation entre les propriétés capillaires et photoélectriques du mercure sera vérifiée si nous trouverons que la vitesse initiale maxima des électrons diminue elle aussi (1).

(1) A. L. Hughes (On the emission velocities of Photoelectron. Phil- Trans. A. 212. p. 205-206) a déterminé les varia-

Dispositif expérimental.

1. — La cellule photoélectrique.

L'appareil, dans lequel est préparée la surface de mercure à étudier au point de vue de la tension superficielle et au point de vue de l'émission photoélectrique, ne diffère pas essentiellement de l'appareil employé par Klages (2) pour l'étude des propriétés photélectriques du mercure.

Une large goutte de mercure G. (Fig. 6) est préparée dans une petite cuvette de porcelaine, c, de 3,6 c.m. de diamètre, dont la description a été donnée page 49 (Fig. 4). Le tube de verre T₁, qui est mastiqué à la gomme laque à la partie inférieure de cette cuvette, communique avec un réservoir R, placé à la hauteur de la cuvette c. La communication est commandée par un robinet r, bien rodé, non graissé et plongé dans un godet à mercure qui assure l'étanchéité de la fermeture. L'électrode de platine e₁, soudée dans le tube T₁, sert pour charger le mercure du tube et par conséquent la goutte G, aux potentiels nécessaires. Le tube T₁ est mastiqué au golaz dans la

tions des potentiels critiques, sous l'influence des gaz, pour le Cadmium, le Zinc, le Plomb, le Bismuth et l'Antimoine. Il a trouvé toujours une diminution de ce potentiel critique, donc une diminution des vitesses initiales maxima des électrons photoélectriques, lorsque les métaux étaient restés longtemps en contact avec les gaz.

(2) A. Klages, c. f.

tubulure inférieure T_2 , d'une cuvette V , dont le bord circulaire d'environ 7 c.m. de diamètre est rodé à l'extérieur sur une hauteur d'environ 3 c.m. Sur la à la pompe à vide. e_3 à l'électromètre.

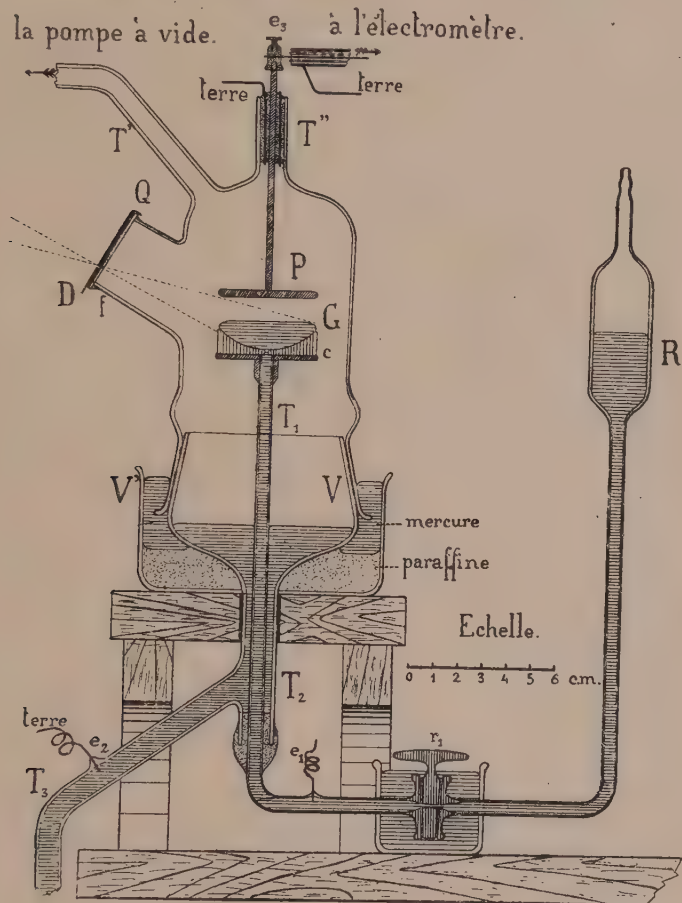


Fig. 6

tubulure T_2 est branché un tube T_3 qui assure une fermeture barométrique de l'appareil et dans lequel s'écoule le mercure qui a servi dans les expériences.

Une électrode e_2 , soudée dans ce tube, permet de mettre à la terre le mercure de cette partie de l'appareil.

Le couvercle de la cuvette V est formé par la cloche cylindrique C, dont l'intérieur du bord inférieur, bien rodé, s'emboîte parfaitement avec la cuvette V. Pour assurer une bonne fermeture et aussi pour éviter le graissage des parties rodées, cette jonction est plongée dans le mercure de la cuvette extérieure V'.

La cloche C présente une tubulure latérale, f, de 3 c.m. de largeur, fermée à l'extérieur par une plaque de quartz, Q, de 1 m.m. d'épaisseur. C'est par cette fenêtre de quartz qu'est envoyé dans l'appareil le faisceau de radiations ultraviolettes. Un diaphragme mobile D, qu'on peut appliquer sur cette fenêtre, sert à limiter le faisceau de radiations employé.

La cloche C présente aussi une tubulure T' qui conduit à la pompe à vide et une tubulure T'' dans laquelle est mastiquée à la gomme laque l'électrode e_2 . Cette électrode est protégée à sa sortie de la cloche C, par un tube de verre qui l'entoure et qui est entouré lui-même par une gaine de laiton mise à la terre.

Au bout inférieur de l'électrode e_2 est soudé un disque circulaire de fer P, de 4 c.m. de diamètre, qui doit recueillir les électrons émis par le mercure, pour les envoyer dans l'électromètre avec lequel il est mis en communication. Le disque P se trouve à 1 c.m. au-dessus de la goutte de mercure et il est bien noirci à la suie.

II. — *L'électromètre.*

L'électromètre employé pour la mesure des charges émises, est un électromètre à quadrants, système Moulin, dont la sensibilité est de 1200 m.m. pour un volt, sur une échelle placée à 2 m. de distance, lorsqu'une paire de quadrants est à la terre, et que l'aiguille est mise en communication avec l'un des pôles d'une batterie d'accumulateurs de 40 éléments, dont l'autre pôle est également à la terre.

Un système lunette échelle a été employé pour la lecture des déviations. La lunette visait l'image, formée dans le miroir de l'électromètre, d'une échelle placée à 2 m. de distance et recourbée en arc de cercle de façon à avoir toutes les divisions au point. C'est dans ces conditions qu'en portant la seconde paire de quadrants de l'électromètre à un potentiel de 1 volt, l'image de l'échelle se déplaçait de 1200 millimètres, devant le fil réticulaire vertical de la lunette.

La communication entre l'électrode e_2 de la cellule photoélectrique et l'électromètre était réalisée par un fil conducteur bien isolé des influences électrostatiques extérieures. Ce fil se trouvait à l'intérieur d'un tube de verre de 5 m.m. de diamètre intérieur qui était entouré à son tour par un tube de laiton mis à la terre. Entre le fil conducteur et le tube de verre, ainsi qu'entre celui-ci et le tube de laiton, j'avais coulé de la praffine fondue.

III. — *Appareils producteurs du vide.*

Pour faire le vide je me suis servi d'un système de deux pompes à vide : une pompe à huile, système Leybold, faisait le vide préliminaire dans une seconde pompe à mercure, système Gaede, avec laquelle on peut atteindre assez vite un vide de $1/10.000^e$ millimètres de mercure. Un petit tube de Plücker, dont les électrodes sont placées à 4 cm. l'une de l'autre, est soudé sur la canalisation, entre la pompe de Gaede et la cellule photoélectrique.

Cette canalisation a un diamètre intérieur compris entre 10 et 15 m.m. Lorsque le degré de vide indiqué plus haut est atteint, il n'y a plus de décharge entre les électrodes du petit tube de Plücker.

Pour la mesure des pressions je me suis servi du petit tube manométrique de la pompe de Gaede, jusqu'à 20 m.m. de mercure. Au-dessus de cette pression c'est le tube barométrique T_3 , derrière lequel était placée une échelle divisée en millimètres, qui mesurait les pressions.

*
* *

IV. — *Source de lumière.*

La source de radiations ultraviolettes était un arc à vapeur de mercure, dans une lampe de quartz (de Berlemont). Cette lampe était placée à 20 c.m. devant la fenêtre f de la cellule et le faisceau de ra-

diations pouvait être intercepté par un volet commandé à distance.

Les radiations excitatrices éclairaient la surface du mercure en traversant seulement les parois de la lampe, la couche d'air entre la lampe et la cellule (20 c.m. environ) et la fenêtre de quartz de celle-ci.

Dans ces expériences j'ai employé toutes les radiations qui arrivaient ainsi à la surface du mercure.

Le mercure employé pour ces recherches était du mercure très propre, distillé plusieurs fois dans le vide, avant les expériences.

L'appareil entier était soigneusement nettoyé avant les expériences, pour qu'il n'y ait plus aucune trace de graisse à l'intérieur et dans les tubes par lesquels passe le mercure.

Avant chaque expérience, l'humidité qui aurait pu se trouver dans l'appareil était absorbée en y faisant le vide pendant 1 heure environ, avec la pompe munie de ses tubes desséchants.

Les gaz étaient préparés, purifiés et desséchés comme il a été indiqué dans la première partie de ce mémoire (page 26). Ils étaient introduits dans l'appareil par une tubulure montée à cette intention sur la canalisation.

V. — *Dispositif potentiométrique.*

Pour charger la goutte de mercure à des potentiels connus, je me suis servi d'un dispositif potentio-

métrique formé de quatre piles et deux boîtes de résistances. Il y avait (Fig. 7) deux groupes, formé chacun d'un élément Leclanché et d'un élément Daniell. Le courant fourni par le groupe $D_1 L_1$, qui passe dans le sens : $L_1 B R_1 A R_2 C D_1$ diminue le potentiel de charge de la goutte, dû au groupe $D_2 L_2$. Par les combinaisons des résistances des boîtes R_1 et R_2 (résistance totale toujours égale à 10000 ohms.), on peut faire varier le potentiel de la goutte entre le potentiel

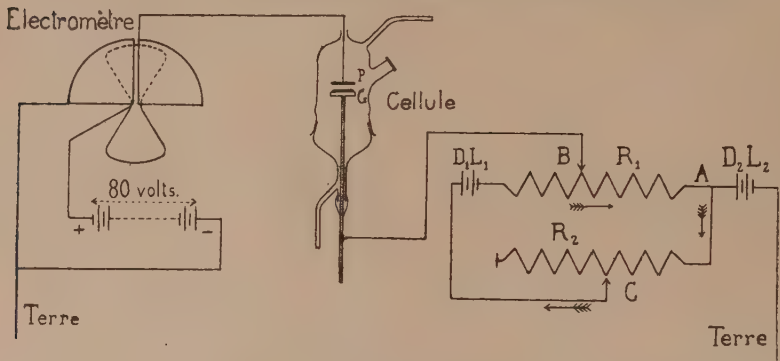


Fig. 7

total, donné par la batterie $D_2 L_2$ seule, et $1/10.000^e$ de ce potentiel.

Le courant donné par les piles diminuant très vite, il était nécessaire de changer le liquide et de nettoyer les électrodes avant chaque série d'expériences. Le dispositif entier était étalonné avant chaque expérience, en employant comme appareil de mesure l'électromètre, ce qui permettait une précision de $1/1.000^e$ de volt.

Pour la mesure de la tension superficielle j'ai procédé comme il a été dit dans la première partie

de ce mémoire. (Page 29). Un faisceau de lumière, fourni par un arc à mercure en tube de verre (système Arons) et rendu parallèle par une lentille convenable, éclairait par derrière la goutte. Un petit miroir plan, placé à côté de la cloche C, et à la hauteur de la goutte, réfléchissait une partie du faisceau lumineux de l'arc et l'envoyait sur le bord de la goutte. C'est de cette manière qu'était marqué le plan équatorial. L'arc lumineux était placé toujours à la hauteur de la goutte. La méthode d'observation a toujours été la méthode photographique.

Une photographie de la goutte était prise après sa formation dans le vide et servait de photographie témoin.

Une seconde photographie était prise après 24 heures de contact de la surface du mercure avec le gaz.

VI. — *Corrections*

Quoique le faisceau de radiations ultraviolettes excitatrices fût très étroit et dirigé de telle façon, qu'il n'atteigne que la surface du mercure à étudier, une partie des rayons incidents était réfléchi par cette surface et par les parois intérieures de la cellule photoélectrique et tombaient sur le disque P, qui émettait toujours des électrons, malgré la couche de suie dont il était couvert.

Pour éliminer l'erreur qu'aurait pu introduire

dans les résultats cette émission, j'ai déterminé au préalable l'émission d'électrons par le disque P.

Dans ce but la goutte de mercure était chargée à des potentiels supérieurs à + 4 volts. De cette façon toute émission d'électrons, de sa part, était évitée. Le tableau N° 7 donne les charges positives qu'accusait l'électromètre lorsque le disque P émettait des électrons pendant 10 secondes :

TABEAU N° 7

Pot. de charge de la goutte. (volts)	Charge positive gagnée par le disque P et l'électromètre pour 10 sec. d'émission.
+ 4	0,003 volts.
+ 20	0,003 »
+ 50	0,0035 »
+ 80	0,003 »

Ce tableau montre que le disque P émet pendant 10 sec. — temps d'émission dans les expériences sur le mercure — sensiblement la même quantité d'électrons, quel que soit le potentiel de charge de la goutte. Cette charge, égale à + 0,003 volts devra être ajoutée à la charge due aux électrons émis par le mercure.

Une autre correction à faire, et qui regarde le potentiel de charge de la goutte, est due au potentiel de contact entre le mercure et le fer, qui a une valeur d'environ + 0,51 volts (le fer est électropositif par rapport au mercure, dans la série de Volta) : On doit

ajouter cette quantité aux potentiels critiques déterminés, pour avoir la valeur réelle de ceux-ci.

D'ailleurs, il faut remarquer que c'est la différence entre les potentiels critiques de la surface fraîche et de la surface couverte par le gaz, que je cherchais, et non pas les valeurs absolues de ces potentiels.

Pour cette raison j'ai laissé de côté les erreurs provenant de la réflexion des électrons sur la plaque P, qui a pour effet de diminuer la quantité de charges reçue par l'électromètre et les erreurs provenant de la très légère modification de la distance entre la plaque P et la surface du mercure, due à la variation de la tension superficielle de celle-ci. Cette variation n'atteint, dans la plupart des cas, qu'une valeur de $1/100^{\text{e}}$ de mm.

CHAPITRE II

La variation du potentiel critique, due au contact d'un gaz avec le mercure.

Avant chaque expérience on laissait s'écouler une certaine quantité de mercure propre, pour que la cuvette *c* fut bien nettoyée des traces d'impuretés qui auraient pu s'y trouver. Cette opération se faisait, bien entendu, dans le vide. De cette façon la goutte de mercure qu'on employait pour les expériences présentait toujours une surface qui n'était nullement venue en contact avec des impuretés ou des gaz.

Le temps d'action des radiations utilisées était, dans toutes ces expériences, de 10 secondes.

La lumière employée, ne traversant que la fenêtre de quartz et la couche d'air séparant la cellule de l'arc, toutes les radiations qui pouvaient arriver à la surface du mercure, dans ces conditions, étaient utilisées, de sorte que l'effet constaté était un effet moyen, résultant de l'action commune de ces radiations.

Pour mesurer l'émission je procédais de la manière suivante : La goutte étant préparée dans le vide

et chargée au potentiel nécessaire, je commençais par couper la communication entre les deux paires de quadrants de l'électromètre. Un contact mobile commandé par un électro-aimant dont les électromètres Moulin sont munis, permet la manœuvre à distance, de telle sorte que la paire de quadrants qui doit recevoir les charges émises n'est isolée qu'au moment de commencer les expériences. Le volet qui arrête le faisceau lumineux était ensuite écarté et après 10 secondes d'action des radiations sur le mercure, il était remis en place. Dès que les oscillations de l'aiguille de l'électromètre s'étaient amorties je lisais la déviation (1).

Malgré toutes les précautions prises pour assurer un bon isolement de l'électromètre et des canalisations, il restait toujours des fuites qui ne pouvaient toutefois provoquer des erreurs de lecture dépassant 2 0/0 (2).

Après avoir déchargé l'électromètre je recommençais en changeant le potentiel de charge de la goutte.

Le tableau N° 8 donne les déviations obtenues dans les divers gaz — avant et après l'action du gaz — et pour différentes charges de la goutte.

(1) L'électromètre possède un amortisseur à air qui permet l'amortissement complet des mouvements de l'aiguille en 20 sec. environ.

(2) Pour une déviation totale de 100 divisions, les fuites donnaient une déviation de 4 divisions par minute. Cette déviation augmentait avec la déviation totale.

J'ai pris comme potentiel critique, le potentiel correspondant au moment où la déviation de l'électromètre commence à devenir constante (sans la correction due à l'émission d'électrons par le disque P) ou nulle (avec cette correction). Le tableau contient les valeurs du potentiel de charge de la goutte corrigées de la valeur du potentiel de contact mercure — fer.

Dans les courbes de la fig. 8, obtenues en prenant comme ordonnées les déviations de l'électromètre et comme abscisses les valeurs du potentiel de charge de la goutte (en millivolts), le potentiel critique est donné par le point où la courbe devient parallèle à l'axe des abscisses.

La fig. 8 *bis* donne les parties de ces courbes près du point où elles deviennent asymptotiques à l'axe des abscisses, mais tracées à une échelle plus grande pour que les points correspondants aux potentiels critiques deviennent plus visibles.

Un examen rapide du tableau 8 nous montre que dans tous les cas, l'émission est plus faible — pour un même potentiel de charge — après le contact prolongé de la surface avec le gaz, qu'avant ce contact. Il en sera de même pour les potentiels critiques.

Dans la fig. 8 je n'ai pas cherché à tracer les courbes. en corrigeant les erreurs accidentelles de chaque expérience isolée. L'allure des courbes montre

d'ailleurs, qu'il paraît difficile de mesurer les poten-

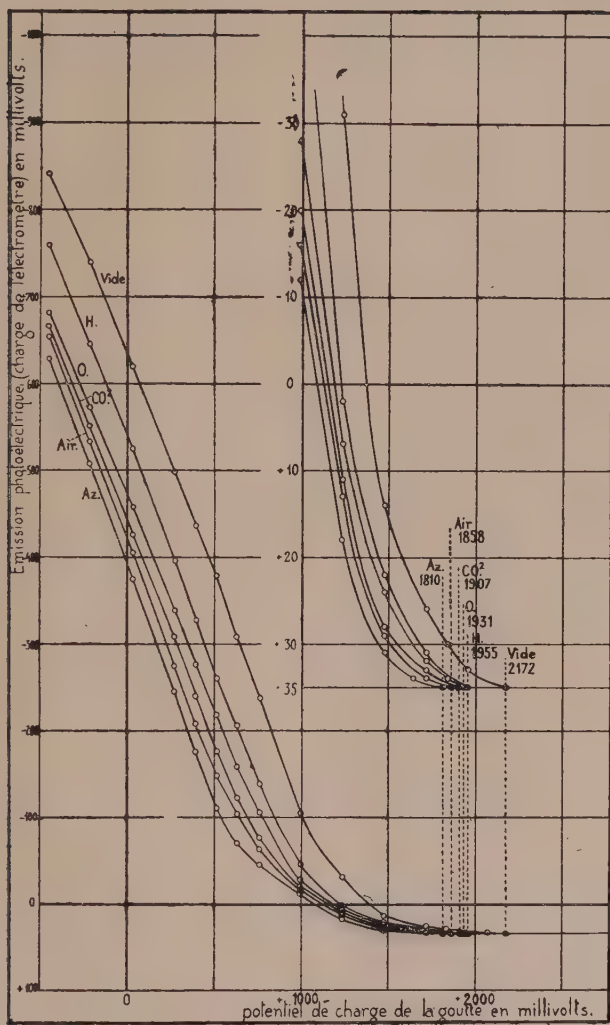


Fig. 8 et 8 bis.

tiels critiques avec une grande précision.

TABLEAU N° 9.

Variations des potentiels critiques, P, des vitesses initiales maxima, v, et de la tension superficielle

Gaz	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	P Volts	v cm/sec.	P ^c Volts	v ⁱ cm./sec.	v — v ⁱ cm./sec.	σ ⁱ Dynes	σ — σ ⁱ Dynes	$\frac{v - v^i}{\sigma - \sigma^i}$
Oxygène	1,662	7,347.10 ⁷	1,424	6,791.10 ⁷	0,553.10 ⁷	402	34	163.103
Azote	1,662	7,347.10 ⁷	1,300	6,498.10 ⁷	0,849.10 ⁷	386	50	170.103
Air	1,662	7,347.10 ⁷	1,348	6,618.10 ⁷	0,729.10 ⁷	392	44	166.103
Hydrogène	1,662	7,347.10 ⁷	1,445	6,851.10 ⁷	0,496.10 ⁷	406	30	165.103
Anhydr. Carb.	1,662	7,347.10 ⁷	1,397	6,737.10 ⁷	0,610.10 ⁷	400	36	169.103

La première colonne de ce tableau contient les potentiels critiques correspondants à la surface fraîche (vide) et exprimés en volts ; la seconde donne les vitesses initiales maxima des électrons émis exprimées en cm./sec. et calculées d'après la formule (1) (p. 64) ; dans la troisième colonne sont les potentiels critiques correspondants aux surfaces, qui ont subi pendant 24 h. l'action des gaz ; la quatrième co-

lonne donne les vitesses initiales maxima correspondantes ; la colonne 5 donne les variations de ces vitesses ; les colonnes 6 et 7 donnent la valeur finale de la tension superficielle et la dernière colonne donne le rapport entre les variations de la vitesse initiale maxima des électrons émis et les variations de la tension superficielle.

Quoique les potentiels critiques ne peuvent pas être déterminés avec une précision bien grande, on voit quand même que ce rapport est à peu près constant.

Un résultat se dégage nettement de ce tableau : c'est que les vitesses initiales maxima des électrons émis sont plus petites lorsque la surface du mercure a subi l'action du gaz.

Comme je l'ai déjà dit, dans ces expériences les radiations ultraviolettes qui agissaient sur la surface du mercure étaient de fréquences variées. Si l'on pouvait employer des radiations simples, on pourrait déterminer les fréquences critiques correspondantes à ces conditions. On peut prévoir que la fréquence critique susceptible de provoquer l'émission photo-électrique sera plus grande lorsque la couche superficielle sera modifiée par l'adsorption d'un gaz.

CHAPITRE III

L'influence de l'émission photoélectrique sur la tension superficielle.

Dans le chapitre précédent nous avons vu que la vitesse initiale maxima des électrons photoélectriques et la tension superficielle subissent des variations proportionnelles lorsque la surface du mercure est soumise à l'action d'un gaz.

L'émission photoélectrique a-t-elle quelque influence sur la valeur de la tension superficielle ?

Il était indiqué de chercher s'il en était ainsi et de voir si cette influence était conforme aux prévisions théoriques.

M. Frenkel (1) a donné le moyen de calculer la valeur de la tension superficielle du mercure dans le vide en calculant la quantité d'énergie disponible à la surface de celui-ci dans ces conditions.

Cette énergie, pour une tranche de la couche superficielle correspondante à l'unité de surface, est donnée par la relation :

$$(1) \quad W = \frac{\pi}{20} (\text{ken})^2 r^3$$

(1) Frenkel. l.c. p. 311.

dans laquelle k est le nombre d'électrons sur l'orbite extérieure de l'atome, e est la charge de l'électron, n est le nombre d'atomes par centimètre cube dans la couche superficielle et r le rayon de l'atome, supposé, pour la facilité du calcul, égale à la moitié de la distance entre deux atomes.

D'autre part la charge superficielle ϵ est donnée par la relation :

$$(2) \quad 4\epsilon = \frac{1}{r} k e n r$$

En portant dans la formule (1) la valeur de $k e n r$ nous aurons :

$$(3) \quad W = 16. r \epsilon^2 = 4/5 \pi r \epsilon^2$$

Soit σ la valeur de la tension superficielle du mercure dans le vide.

Nous pourrions écrire :

$$(4) \quad \sigma_1 = W_1 = \frac{4}{5} \pi r \epsilon_1^2 = \frac{4.3.14.1.4.10^{-8}}{5} \epsilon_1^2$$

parceque $r = 1.4.10^{-8}$ c.m. dans le cas du mercure.

En effectuant le produit du second membre de l'équation (4) on obtient :

$$(4') \quad \sigma_1 = 3.517.10^{-8} \epsilon_1^2$$

Supposons maintenant que nous soumettions la surface du mercure à l'action de radiations ultraviolettes capables de provoquer un effet photoélectrique. Elle émettra une certaine quantité d'électrons ce qui fera diminuer sa charge superficielle. L'énergie

superficielle sera elle aussi diminuée, de façon qu'après l'émission nous aurons :

$$(5) \quad \sigma_2 = W_2 = 3,517 \cdot 10^{-8} \text{ } \epsilon_2^2$$

relation entre la valeur finale de la tension superficielle et la charge superficielle finale par centimètre carré.

On peut toujours mesurer la quantité d'électricité émise par la surface. Soit Q cette quantité. Elle sera égale à la variation de la charge électrique par unité de surface.

$$(6) \quad Q = \epsilon_1 - \epsilon_2$$

De la relation (4^{re}) on tire :

$$(7) \quad \epsilon_1 = 10^4 \sqrt{\frac{\sigma_1}{3,517}}$$

et de (5),

$$(8) \quad \epsilon_2 = 10^4 \sqrt{\frac{\sigma_2}{3,517}}$$

Nous pourrions écrire :

$$(9) \quad \epsilon_1 - \epsilon_2 = Q = 10^4 \left(\sqrt{\frac{\sigma_1}{3,517}} - \sqrt{\frac{\sigma_2}{3,517}} \right)$$

ou

$$(10) \quad \sigma_1 = 3,517 \left(\sqrt{\frac{\sigma_1}{3,517}} - \sqrt{\frac{Q}{10^4}} \right)^2$$

Avec cette relation on peut calculer la valeur de σ_2 lorsque σ_1 et Q sont connus.

Le dispositif expérimental employé est celui que j'ai employé pour les expériences précédentes. Il n'y avait qu'une différence de montage de l'électromètre. Les quadrants de celui-ci, qui doivent recevoir les charges émises par le mercure, étaient mis en communication avec l'une des armatures d'un condensateur.

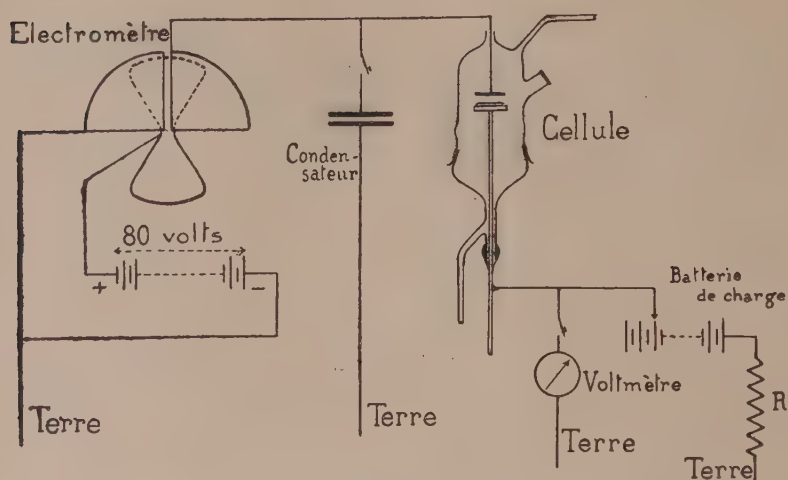


Fig. 9

teur, dont la capacité était égale à 0,5 microfarads et dont l'autre armature était mise au sol. (Fig. 9).

On commence par mesurer l'intensité du courant photoélectrique dans les conditions de l'expérience à faire. Dans ce but on applique à la goutte un potentiel accélérateur quelconque, on provoque l'émission et on lit la déviation de l'électromètre après 10 sec. d'émission, par exemple. Soit V le potentiel (en volts) auquel se trouve la paire de qua-

drants isolée de l'électromètre et l'armature du condensateur en communication avec cette paire de quadrants après ces 10 sec. d'émission. On aura pour la quantité d'électricité émise par la surface entière de la goutte de mercure, qui est d'environ 10 centimètres carrés :

$$(11) \quad Q = V \cdot \frac{1}{3,10^3} \cdot 0,5.9.10^8 = 0,53.10^5 \text{ V. (U.E.S.)}$$

Pour chaque centimètre carré de la surface la quantité d'électricité émise, par seconde, sera :

$$(12) \quad Q = 0,5 \cdot 3 \cdot 10 \text{ V.}$$

On néglige l'émission du disque de fer, qui n'est touché que par les rayons réfléchis sur la surface du mercure et sur les parois de la cloche ; on néglige également la perte de charges due à la réflexion des électrons émis, sur le disque de fer (qui est bien noirci à la suie précisément pour rendre cette réflexion négligeable). On néglige aussi la capacité de l'électromètre qui est de l'ordre de 0,003 microfarad.

Cette opération préliminaire faite, on remplace la goutte de mercure par un goutte fraîche, qu'on photographie pour avoir la valeur de la tension superficielle avant l'expérience. On provoque ensuite l'émission photoélectrique pendant un temps déterminé (15 minutes dans cette série d'expériences). On prend à la fin de l'émission une seconde photogra-

phie de la goutte, qui donnera la valeur finale de la tension superficielle (1).

La quantité d'électricité émise pendant ces 15 minutes par l'unité de surface de la goutte sera :

$$(13) \quad Q = 0,5 \cdot 3 \cdot 10^9 \cdot 900 \cdot V. \quad (\text{U.E.S.})$$

En remplaçant Q par cette valeur, dans l'équation (10) et σ_1 par la valeur donnée par la première photographie, on obtient la valeur de σ_2 , qu'on peut comparer avec la valeur mesurée directement sur la seconde photographie de la goutte.

Le tableau N° 10 donne les valeurs de Q de σ_2 obtenues dans ces expériences et les valeurs de $\sigma_1 - \sigma_2$ mesurées et calculées.

La valeur initiale de la tension superficielle, σ_1 , a été supposée dans toutes ces expériences égale à 436 dynes/c.m.

Ce tableau montre que l'émission photoélectrique a pour effet de provoquer une diminution de la valeur de la tension superficielle.

Les valeurs calculées sont dans tous les cas plus grandes que les valeurs mesurées. Cet écart systématique tient sans doute aux suppositions que l'on a faites dans la théorie de Frenckel en ce qui concerne le rayon de l'atome du mercure (qu'on prend égal à la moitié de la distance entre deux atomes) et le nombre k des élections qu'on fait intervenir dans ce calcul.

(1) Les deux photographies sont prises dans les mêmes conditions (potentiel accélérateur appliqué à la goutte).

TABLEAU n° 10.

Variations de la tension superficielle du mercure
sous l'influence de l'émission photoélectrique.

Potentiel accéléra- teur V. (Volts)	Charge de l'électrom. en 10 sec. (Volts)	Q (par c.m.) en 15 min. (U.E.S.)	σ_2 dynes/c.m.) obs.	$\sigma_1 - \sigma_2$ (dynes/c.m.) obs. calc.
— 2	0,111	0,15.10 ⁴	426	10 12
— 3	0,141	0,19.10 ⁴	423	13 15
— 4	0,163	0,22.10 ⁴	419	14 17
— 5	0,178	0,24.10 ⁴	419	17 19
— 7	0,200	0,27.10 ⁴	418	18 21
— 20	0,311	0,42.10 ⁴	406	30 33

L'intérêt même qualitatif de ces expériences est évident, puisqu'elles confirment la relation étroite qui existe entre les phénomènes capillaires et les phénomènes photoélectriques. Les modifications de la couche superficielle entraînent des modifications dans le phénomène photoélectrique ; réciproquement, le phénomène photoélectrique, en modifiant la structure de la double couche superficielle du liquide, en modifie la tension superficielle.

J'ai d'ailleurs l'intention de continuer ces recherches en perfectionnant les moyens d'observation et en employant des radiations monochromatiques, parce que l'intérêt que présente la relation entre ces deux groupes de phénomènes me semble légitimer ces

recherches. En effet, au point de vue de l'influence des modifications de la couche superficielle sur les propriétés photoélectriques du mercure, il y aurait à étudier les variations des fréquences critiques pour confirmer les résultats déduits de l'étude des potentiels critiques. Au point de vue de l'influence de l'émission photoélectrique sur la tension superficielle il y aurait aussi à chercher quelle est la marche des variations de cette dernière lorsque le temps d'émission est plus long. On pourrait prévoir que le nombre des électrons émis étant de plus en plus petit (fatigue photoélectrique) les variations de la tension superficielle deviendront-elles aussi de plus en plus petites, cette tension tendant vers une valeur limite. Il y aurait aussi à voir si la couche superficielle une fois modifiée par l'émission photoélectrique revient à son état initial et, si cela arrive, quelles sont les conditions dans lesquelles se passe le phénomène.

TROISIEME PARTIE

DISCUSSION DES RESULTATS

CHAPITRE PREMIER

La couche superficielle du mercure

Avant d'aborder la discussion des résultats obtenus dans les expériences qui viennent d'être décrites, il me semble nécessaire de donner un aperçu général sur la manière dont on envisage actuellement l'origine même des phénomènes capillaires.

On admet que les forces qui agissent dans la couche superficielle d'un liquide, aussi bien que les forces qui agissent dans la couche superficielle des solides, sont d'origine électrique. C'est le champ électrostatique des atomes superficiels qui est intéressé dans les phénomènes de surface.

On se représente tout corps comme une agglomération d'atomes, chaque atome étant formé à son tour d'un noyau chargé d'électricité positive et d'un essaim d'électrons qui tournent autour de ce noyau. La charge du noyau compense les charges de tous les électrons de sorte que l'atome serait un système neutre.

Le modèle d'atome donné par Bohr et justifié par des nombreuses recherches spectroscopiques est presque admis par tous maintenant, quoique ses électrons, tournant tous dans le même plan, rendent difficile l'explication de certains phénomènes chimiques.

Si la constitution de l'atome d'Hydrogène, le plus simple qui existe, et celle de l'atome d'Hélium sont assez bien connues (pas assez bien, toutefois, au point de vue de la situation de leurs divers éléments les uns par rapport aux autres), les atomes des autres corps sont encore moins connus, surtout en ce qui concerne leurs parties intérieures.

On suppose que les électrons d'un atome forment plusieurs couches concentriques dont la mieux connue est la couche extérieure. Le nombre des électrons qui forment cette couche serait variable, d'après la situation de l'élément dans le système périodique des éléments.

C'est à ces électrons périphériques qu'est due l'affinité chimique, c'est-à-dire la valence des éléments. Drude, J. J. Thomson, Stark et d'autres sont depuis longtemps arrivés à cette conception. Il y aurait deux espèces de valences : les valences positives et les valences négatives. Toute valence positive serait due à un électron périphérique qui aurait une facilité exceptionnelle d'abandonner l'atome dont il fait partie, en lui laissant une charge positive ; toute valence négative serait due à la tendance qu'ont cer-

tains atomes de compléter leur anneau périphérique, en y joignant un électron emprunté à un atome de valence positive.

Les métaux, par exemple, sont électropositifs. Ce caractère est du à la facilité avec laquelle un ou plusieurs de leurs électrons périphériques peuvent quitter ces atomes sous l'action de la chaleur (phénomènes thermioniques) ou de la lumière (phénomènes photoélectriques).

Les corps des trois dernières colonnes du système périodique des éléments, sont, au contraire, électro-négatifs, parceque leur atome a une tendance accentuée à compléter son anneau extérieur d'électrons, en empruntant un électron d'un corps électropositif.

Deux atomes, l'un électronégatif et l'autre électropositif peuvent être séparés, mais lorsqu'ils se rencontrent il y a une redistribution d'électrons dans leurs couches périphériques et alors les deux atomes se combinent en une molécule.

Mais entre ces deux sortes de groupements : atomes séparés et atomes combinés, d'après les lois de la valence, dans une molécule, J. J. Thomson (1) a imaginé un troisième état intermédiaire : celui où les atomes restent attachés l'un à l'autre sans qu'il y ait une redistribution d'électrons. Le groupe ainsi formé ne suit donc pas les lois de valence.

Des composés de ce genre, où il n'y a pas de

(1) J. J. Thomson. Les rayons d'électricité positive. Trad. franç. Fric et Corvisy. Paris 1920, p. 200.

passage d'électrons d'un atome à l'autre, doivent avoir des propriétés différentes des propriétés des composés chimiques ordinaires.

Cette façon d'envisager la constitution et les propriétés de l'atome, qui explique suffisamment les phénomènes chimiques, peut expliquer aussi bien les phénomènes physiques et surtout les phénomènes de surface.

Supposons un corps simple, liquide ou solide, placé dans le vide et imaginons une surface qui passe par les noyaux des atomes périphériques de ce corps. Appelons cette surface la surface du corps. Il est évident qu'en dessus de cette surface il y aura une couche formée exclusivement d'électrons, donc une couche d'électricité négative. La présence de cette couche d'électricité négative implique l'existence, au-dessous de la surface, d'une couche d'électricité positive équivalente. Ces deux couches électriques forment la couche superficielle du corps, couche dans laquelle sont localisés tous les phénomènes de surface : phénomènes capillaires et phénomènes électriques.

Frenkel (1) explique tous ces phénomènes de surface en partant de l'existence de cette double couche électrique superficielle.

Je vais résumer cette théorie qui, quoique incomplète, est assez suggestive.

Faisons la convention de considérer comme positives les distances au-dessous et comme négatives les

(1) Frenkel, c. f.

distances au-dessus de la surface du corps (telle que nous l'avons définie plus haut).

Soit e la charge de l'électron et soit n le nombre des atomes par centimètre cube. Supposons l'atome formé par un seul électron qui tourne autour d'un noyau positif, à la distance r . Les densités électriques moyennes à une distance x au-dessus et au-dessous de la surface seront les suivantes :

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \bar{\rho}_x = +\frac{1}{2}en\left(1 - \frac{x}{r}\right) & \text{pour } 0 < x < r \\ \bar{\rho}_x = -\frac{1}{2}en\left(1 + \frac{x}{r}\right) & \text{pour } -r < x < 0 \\ \bar{\rho}_x = -\frac{1}{2}en\left(1 - \frac{|x|}{r}\right) & \text{pour } -r < x < 0 \\ \bar{\rho}_x = 0 & \text{pour } |x| = r \end{array} \right.$$

La distribution de l'électricité dans la couche double électrique est donc asymétrique par rapport à la surface.

Pour la valeur totale de la charge à l'intérieur et à l'extérieur de la surface nous obtiendrons :

$$(2) \quad \epsilon = \pm \frac{1}{4}ner \quad \text{par centimètre carré}$$

La valeur moyenne du champ électrique $\bar{E}_x$ dans un plan, à une distance x de la surface, est donnée par l'équation :

$$(3) \quad \frac{d\bar{E}_x}{dx} = 4\pi\rho_x$$

si l'on néglige les composantes du champ, très petites dans la direction des y et des z .

En introduisant la condition :

$$\bar{E}x = 0 \quad \text{pour } x = -r.$$

l'équation (3) donne :

$$(4) \quad \bar{E}_x = -\frac{\pi n e}{r} (r - |x|)^2 \quad |x| \leq r$$

où $|x|$ est la valeur absolue de x .

$\bar{E}x$ est toujours négatif, c'est-à-dire dirigé vers l'extérieur et gagne sa valeur maxima :

$$(4') \quad \bar{E}_0 = \pi n \cdot e \cdot r = 4\pi e \quad \text{pour } x = 0$$

Pour trouver la distribution du potentiel Vx dans la couche double, intégrons l'équation :

$$\frac{d\bar{V}_x}{dx} = -\bar{E}_x$$

en mettant la condition :

$$\bar{V}_x = 0 \quad \text{pour } x = -r$$

La relation (4) nous donnera :

$$(5) \quad \bar{V}_x = \frac{\pi n e}{r} \left\{ r^3 \pm (r^3 - (r \mp x)^3) \right\}$$

dans laquelle les signes d'en haut se rapportent au cas $x > 0$ et ceux d'en bas au cas $x < 0$.

Si $x = r$, $\bar{V}_x$ a la valeur la plus grande et forme ce qu'on appelle le potentiel intrinsèque de la surface :

$$(6) \quad \bar{V}_r = \frac{2}{3} \pi n e r^2$$

Si, maintenant, sur l'orbite extérieure de l'atome il y a k électrons (métal de valence k), on aura pour le potentiel intrinsèque :

$$(7) \quad V = \frac{2}{3} \pi k n e r^2$$

Supposons le rayon de l'atome, r , égal à la moitié de la distance moyenne, $R = \frac{1}{2\sqrt{n}}$, entre deux atomes.

En mettant $r = R$ et $n = \frac{1}{8R^3}$ nous obtiendrons approximativement :

$$(8) \quad V = -\frac{1}{4} \frac{k e}{R}$$

Ce potentiel intrinsèque, calculé d'après cette formule, a la valeur d'environ 4 volts pour le mercure.

Une certaine partie de la tension superficielle d'un liquide doit être due à l'énergie électrique superficielle. L'effet considérable que produit sur la tension superficielle du mercure le contact avec un électrolyte, montre que cette partie est très grande.

Pour nous en rendre compte, nous allons comparer la tension superficielle, σ , numériquement égale à l'énergie de l'unité de surface du liquide, avec l'énergie électrostatique W , comprise dans un centimètre carré de sa couche double électrique.

L'intensité moyenne du champ électrique dans la

double couche électrique d'un métal de valence k , à la distance x de la surface est donnée par l'équation :

$$(9) \quad \bar{E}_x = -\frac{\pi k n e}{r} (r - |x|)^2 \quad |x| < r$$

qui résulte de la multiplication par k du second nombre de la relation (4).

L'énergie W sera calculée en partant de la relation :

$$(10) \quad W = \frac{1}{8\pi} \int_{-r}^r \bar{E}_x^2 dx = \frac{1}{4\pi} \int_0^r \bar{E}_x^2 dx$$

qui donne :

$$(11) \quad W = \frac{\pi}{40} (k n e)^2 r^3$$

(C. f. page 85)

Or, des relations :

$$(2'') \quad \varepsilon = \pm \frac{k}{4} n e r$$

et

$$(7) \quad V = + \frac{2}{3} \pi k n e r^2$$

on déduit :

$$\varepsilon V = \frac{\pi}{6} (k n e)^2 r^3$$

ou

$$(12) \quad \frac{6}{\pi} \varepsilon V = (k n e)^2 r^3$$

Remplaçons dans la relation (11) $(ken)^2 r^3$ par cette valeur :

$$(13) \quad W = \frac{\pi}{20} \cdot \frac{6}{\pi} eV = \frac{3}{10} eV$$

De la relation (2') on a :

$$kner = 4 \epsilon$$

Remplaçons en (7), nous aurons :

$$V = \frac{2}{3} \pi \cdot 4 \epsilon r$$

ou

$$V = \frac{8}{3} \pi \epsilon r$$

d'où

$$\epsilon = \frac{3}{8\pi r} V$$

Portons en (13) cette valeur de ϵ . Nous aurons :

$$(14) \quad W = \frac{3}{10} V \cdot \frac{3}{8\pi r} V = \frac{9}{80\pi} \frac{V^2}{r}$$

relation qui est très commode pour le calcul de W , lorsque le potentiel intrinsèque V , et le rayon de l'atome, r , sont connus.

On sait, par exemple, que pour le mercure :

$$r = R = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} \quad \text{et}$$

$$V = 4,2 \text{ volts ou } V = \frac{4,2}{300} \quad \text{U.C.G.S.E.}$$

ou

par conséquent :

$$W = \frac{9(4,2)^2}{80\pi \cdot 300 \cdot 1,4 \cdot 10^{-8}} = 472 \text{ ergs/cm.}$$

ce qui correspond à une tension superficielle :

$$\sigma = 472 \text{ dynes/cm.}$$

En réalité la valeur de σ , mesurée, est de 436 dynes/cm.

La différence provient des erreurs qu'on introduit dans le calcul en supposant $r = R$ et en supposant que tous les électrons de valence interviennent pour créer le champ électrique superficiel.

Malgré ces défauts, la théorie de Frenkel présente un intérêt assez appréciable au point de vue des hypothèses sur l'origine des propriétés superficielles des corps.

Il paraît vraisemblable que la tension superficielle du mercure est l'énergie électrostatique de sa double couche superficielle.

Cette affirmation est confirmée par les résultats obtenus pour les quelques métaux dont on a calculé et mesuré la tension superficielle (à l'état liquide).

Voici deux des conclusions que Frenkel tire de cette étude (1).

« Admettant que l'atome est formé d'un noyau positif, autour duquel tournent des électrons, il est

(1) Frenkel l. c., pp. 321 et 322.

évident que ces électrons constituent au-dessus de la surface du métal une couche d'électricité négative, à laquelle correspond une couche d'électricité positive au-dessous de la surface ; la couche double électrique de l'épaisseur de l'atome, ainsi formée, empêche les électrons mis en liberté de s'échapper.

« La tension superficielle des liquides est l'énergie électrostatique de leur double couche électrique. »

Langmuir (1), en se basant surtout sur des recherches expérimentales, arrive également à une conception électrique des phénomènes capillaires. Dans cette conception il introduit une hypothèse nouvelle, celle d'un arrangement et d'une orientation des molécules qui forment la couche superficielle d'un liquide ou d'un solide.

Il résume cette conception de la manière suivante :

« Les molécules des liquides s'arrangent d'elles-mêmes dans la couche superficielle de façon que leurs portions actives soient dirigées vers l'intérieur, tandis que les portions les moins actives de ces molécules forment la couche superficielle. Par portion active d'une molécule, on entend sa portion qui est caractérisée par un champ actif intense (valence résiduelle). L'action chimique peut-être attribuée à la présence d'un champ électromagnétique qui rayonne à l'extérieur des atomes. La tension superficielle (ou l'énergie superficielle) est donc une mesure de l'énergie potentielle du champ électromagnétique actif, qui a comme origine la

(1) J. Langmuir : Met. Chem. Engl. 15, 1916, p. 468. Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 1917, p. 1898.

couche superficielle d'atomes. Les molécules s'arrangent d'elles-mêmes dans la couche superficielle de façon que ce champ actif soit minimum. L'énergie superficielle d'un liquide n'est donc pas une propriété des molécules prises dans leur ensemble, mais elle dépend seulement des portions les moins actives de ces molécules, et de la manière dont celles-ci sont capables de s'arranger d'elles-mêmes dans la couche superficielle. »

Il est évident que ces considérations de Langmuir se rapportent à des corps dont la molécule est formée de plusieurs atomes. Une partie des valences de ces atomes sont engagées dans la combinaison chimique de laquelle résulte la molécule. Les valences qui restent disponibles et que Langmuir appelle « valences résiduelles » entrent en jeu dans la formation du champ entre les molécules.

Il est probable qu'il reste encore des valences qui ne sont pas engagées dans ces deux systèmes et ce sont ces dernières valences qui forment le champ superficiel du corps.

Dans le cas du mercure on pourrait s'imaginer la disposition suivante : Les atomes sont liés entre eux, dans la molécule, par une valence. Plusieurs molécules, à côté les unes des autres, seraient liées entre elles, dans la couche superficielle, par une partie des valences disponibles de leurs atomes. Celles des valences qui restent formeront le champ superficiel du mercure.

Ceci veut dire que dans le champ qui s'établit entre les molécules superficielles, toutes les valences

des atomes ne sont pas engagées; mais qu'il en reste, qui donnent naissance à l'énergie superficielle.

Cette image paraît en contradiction avec la théorie de Frenkel, mais cette contradiction n'est qu'apparente. En effet, Frenkel, pour simplifier les calculs, introduit dans la formule qui donne le potentiel intrinsèque le nombre k des électrons qui se trouvent sur l'orbite extérieure de l'atome, mais en même temps il attire l'attention sur le fait que les atomes des métaux à l'état liquide ou solide ont leurs orbites plus contractées qu'à l'état gazeux. Tandis qu'à l'état gazeux l'orbite extérieure est la troisième, à l'état liquide et solide c'est la deuxième orbite qui est l'orbite extérieure. Dans le cas de ces atomes contractés, il n'est pas exclu que les électrons des orbites intérieures interviennent eux aussi dans la formation du champ électrique superficiel (1).

D'autre part, d'après la théorie de Langmuir, les électrons de valence qui interviennent dans la formation du champ superficiel seraient en nombre assez réduit. Par conséquent on incline à penser que les électrons des couches intérieures de l'atome interviennent eux aussi dans la formation de ce champ. Les formules données par Frenkel ne sont qu'approximatives, toutefois elles peuvent servir assez bien à nous donner une idée de l'origine et de la grandeur de ce champ superficiel malgré la contradiction apparente avec la théorie de Langmuir.

(1) Frenkel, l.c. p.p. 303, 312, 316.

D'ailleurs Langmuir n'est pas le seul physicien qui soit arrivé à l'hypothèse de l'orientation. Harkins (1) qui étudiait les phénomènes capillaires en même temps que Langmuir, arrive à des conclusions tout à fait semblables.

Voici, en effet, ce que dit Harkins :

« Les molécules à la surface des liquides, semblent être orientées, et de telle façon que leurs portions les moins actives, ou les moins polarisables, soient dirigées vers la phase gazeuse. La loi générale pour les surfaces paraît être la suivante : Si nous supposons la structure de la surface d'un liquide semblable, à l'origine, à celle de l'intérieur du liquide, alors la surface actuelle est toujours formée par l'orientation des portions les moins actives des molécules vers la phase gazeuse et, dans la surface libre, ou la surface de séparation dans le cas de deux liquides, le changement qui se produit est tel que cette surface fasse la transition la moins abrupte vers la phase adjacente. Cette dernière affirmation exprime une loi générale, dont l'adsorption est seulement un cas spécial.

« Si la molécule est monoatomique et symétrique, alors l'orientation semble consister en un déplacement du champ électromagnétique de l'atome. Cette orientation moléculaire forme ce qu'on appelle d'habitude une couche double électrique à la surface des liquides et aussi des solides.

« Dans l'eau, l'atome d'Hydrogène se dirige vers la phase gazeuse et l'atome d'Oxygène vers la phase liquide. »

(1) Harkins, W.I : The orientation of molecules in the surface of Liquides, etc. Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 1917, p. 541.

Ce sont ces idées de Frenkel, de Langmuir et de Harkins qui nous guideront dans l'interprétation des phénomènes décrits dans les deux premières parties de ce mémoire.

CHAPITRE II

Interprétation de la tension superficielle du mercure et de ses variations sous l'influence des gaz.

L'expérience montre que la tension superficielle d'une surface de mercure, qui prend naissance dans le vide, a une valeur constante et égale à 436,3 dynes/cm. La théorie de Frenkel permet de calculer, approximativement, la valeur de la tension superficielle du mercure. Avec les réserves déjà indiquées, on peut dire que la tension superficielle est égale à l'énergie électrique comprise dans une tranche de la couche superficielle, de surface égale à l'unité. Selon Langmuir et Harkins cette énergie est due seulement aux parties les moins actives, au point de vue chimique, des molécules. Ce sont ces parties qui forment la couche superficielle, à cause de l'orientation des molécules.

Tant que l'énergie électrique de la couche superficielle n'est pas modifiée, c'est-à-dire tant que la structure de la couche superficielle reste invariable et

que le champ qui rayonne de cette couche est disponible (1), la tension superficielle reste constante.

Ces conditions sont remplies dans le vide.

Les atomes superficiels sont liés les uns aux autres d'une façon en quelque sorte rigide, à cause de l'action mutuelle entre leurs éléments positifs et négatifs.

Si la couche superficielle vient en contact avec un gaz, il paraît vraisemblable que les molécules de celui-ci ne puissent avoir qu'une action très faible sur cette couche déjà établie. L'orientation des molécules superficielles ne sera modifiée que très peu (2).

La difficulté qu'auraient les molécules du gaz d'agir sur les molécules du liquide, pour en modifier l'orientation, serait bien mise en évidence, si nous étendions à ce cas les conclusions auxquelles arrive

(1) Le champ superficiel est disponible, tant qu'il n'y a pas de force extérieure qui le modifie, c'est-à-dire tant qu'il n'y a pas d'atomes ou de molécules étrangères sur lesquelles il puisse agir.

(2) Les expériences faites dans ces conditions, ne montrent aucune influence du gaz sur la valeur initiale de la tension superficielle du mercure. Celle-ci décroît, il est vrai, peu de temps après le contact du mercure avec un gaz, mais nous verrons que cette variation est due à l'adsorption. D'ailleurs, il est probable que l'adsorption se fait tellement vite, au début du contact, que les variations qu'elle provoque dans la valeur de la tension superficielle, cachent complètement les variations de celle-ci dues au petit changement d'orientation des molécules superficielles.

J. J. Thomson, sur l'action d'une molécule neutre qui de l'extérieur agit sur les molécules dont les électrons atomiques sont plus ou moins mobiles, d'après les forces qui existent entre ces atomes dans la molécule.

Voici ce que dit à ce sujet, J. J. Thomson (1) :

« L'existence de la molécule étant liée à la présence de l'un de ces atomes capables de saisir un ou plusieurs électrons de l'autre, la grandeur de l'attraction qui s'exerce entre un atome neutre et une charge électrique, doit, si nous considérons l'atome comme formé d'électrons et d'une charge positive, dépendre de la liberté que possèdent ceux-ci de se mouvoir sous l'influence d'une force émanant d'un électron extérieur. S'ils peuvent se déplacer facilement, la force peut être considérable. Si, au contraire, ils sont liés à l'atome d'une façon rigide, la force sera très faible. Une expérience très simple illustrera cette façon de voir. Supposons que nous ayons un nombre considérable de petites aiguilles aimantées, montées sur chapes d'agate et disposées sur un disque suspendu à un long fil; montons les aiguilles sur des pivots fixés au disque de manière à leur permettre de tourner librement et approchons un aimant ; le disque sera attiré d'une façon intense. Si nous enlevons les aiguilles de leurs pivots et les plaçons sur le disque de telle sorte que le frottement contre lui les empêche de tourner, nous trouverons, en plaçant l'aimant de la même manière, que l'attraction est beaucoup diminuée.

« Il faut donc nous attendre à ce que l'attraction entre un atome neutre et un électron soit beaucoup accrue par la présence dans l'atome, d'électrons pouvant se mouvoir librement par rapport à lui.

(1) J. J. Thomson, l.c., p. 71.

« Si ces électrons facilement mobiles sont voisins de la surface et sont ceux qui donnent naissance aux forces maintenant les atomes liés les uns aux autres dans la molécule, nous comprendrons facilement pourquoi une molécule neutre n'attirera pas un électron aussi énergiquement que le fait un atome neutre.

« Car lorsque deux atomes dans une molécule sont liés l'un à l'autre par les forces qui s'exercent entre leurs électrons, ceux-ci dans chacun d'eux prendront des positions déterminées et résisteront à tout déplacement. Leur mobilité sera ainsi diminuée et ils ne pourront exercer une attraction aussi forte sur une charge électrique extérieure à la molécule ».

Les choses pourraient se passer de la même façon lorsqu'une surface de mercure qui a été préparée dans le vide, vient en contact avec un gaz. Les molécules de la surface sont orientées, c'est-à-dire que la mobilité de leurs électrons est réduite. Les molécules du gaz sont elles aussi des systèmes dont la mobilité des électrons est réduite, par conséquent, leur action réciproque sera elle aussi réduite.

Lorsque, au contraire, la surface au lieu d'être préparée dans le vide est préparée dans un gaz, le phénomène sera différent.

Dans ces conditions les molécules superficielles n'ont pas le temps de s'orienter avant de venir en contact avec le gaz, et alors les molécules du gaz se trouveront en présence des molécules du liquide qui ont disponibles, c'est-à-dire non engagées dans un

champ résultant d'une orientation, leurs parties les plus actives.

En exagérant un peu les faits, on pourrait dire que, tandis que dans le premier cas les molécules du gaz se trouvent en présence d'un système de molécules liées les unes aux autres par des champs provenant de leur orientation, dans le deuxième cas les molécules du gaz se trouvent en face des molécules du liquide beaucoup plus libres dans leurs mouvements, parceque leurs électrons ne se sont pas encore engagés dans un système quelconque qui réduise leur mobilité.

Il en résulte une probabilité plus grande pour les parties actives des molécules du liquide, de se trouver dans la couche superficielle, dont l'énergie sera donc augmentée. Cette augmentation devra dépendre de la pression du gaz, c'est-à-dire du nombre des molécules de gaz par centimètre cube et croîtra avec cette pression.

C'est bien ce qu'on a trouvé en effet.

Examinons les courbes (en traits pleins) de la fig. 5, et de ces courbes prenons les valeurs qui ont été obtenues après 5 sec. de contact du liquide avec le gaz. (Valeurs que nous appelons approximativement initiales.)

Pour l'Air sec, à la pression de 760 mm., l'écart entre la valeur initiale de la tension superficielle du mercure dans le gaz et la valeur dans le vide, est d'environ 80 dynes/c.m.; à la pression de 100 m.m. l'écart n'est plus que de 49 dynes/c.m.; à la pression

de 20 m.m. il se réduit à 27,5 dynes/c.m. et à la pression de 1 m.m. il y a un écart de 9 dynes/c.m. Si on prolonge l'action du gaz, l'adsorption intervient, ce qui diminue la tension superficielle. En même temps l'orientation des molécules superficielles du mercure peut encore se produire et on s'explique ainsi que la tension superficielle tende, au bout d'un temps suffisamment prolongé, vers la même valeur limite, que si la goutte avait été préparée dans le vide.

Pour les courbes, en pointillé, qui correspondent à l'action du gaz sur une surface préparée dans le vide, la valeur initiale correspond sensiblement à la valeur dans le vide ; les molécules ne perdent pas leur orientation.

Les autres points de ces courbes ne représentent plus les valeurs de la tension superficielle dues seulement à l'orientation des molécules, mais a des valeurs résultant en même temps de l'orientation des molécules du liquide et de l'adsorption des molécules du gaz. Cette adsorption complique le phénomène et en modifie l'allure en provoquant de grandes variations de la tension superficielle.

Nous avons déjà donné les raisons pour lesquelles l'adsorption du gaz par le mercure semble indiscutable (1). Essayons d'expliquer un peu le mécanisme de ce phénomène.

Lorsque deux atomes de valences de signe contraire (ou deux molécules possédant des atomes de

(1) Voir page 13.

cette espèce) se trouvent en présence, ils peuvent subir une redistribution d'électrons dans leurs couches superficielles, et la molécule qui en résulte représente un combinaison chimique. Toutefois, il arrive parfois que les deux atomes restent attachés l'un à l'autre sans qu'il y ait un passage d'électrons de l'anneau externe de l'un de ces atomes, à l'anneau externe de l'autre (1). C'est le cas de l'adsorption.

Supposons la couche superficielle du mercure mise en contact avec un gaz. Selon Langmuir, cette couche superficielle d'atomes rayonne vers l'extérieur un champ électromagnétique. Pour nous rendre compte d'une façon plus claire de ce qui se passe nous rappellerons que les parties des molécules qui forment la couche superficielle possèdent des électrons actifs, c'est-à-dire qu'elles peuvent avoir une affinité pour les gaz. Qu'arrive-t-il lorsqu'une molécule de gaz s'approche de la surface du liquide ?

Cette molécule possède elle aussi des parties actives, donc elle aura une affinité pour la surface du liquide. Il s'ensuit qu'entre la molécule du gaz et une molécule du liquide il y aura une attraction. La molécule de gaz s'approche de la molécule de liquide. A partir d'un certain moment les deux molécules se seront tellement rapprochées l'une de l'autre, que la répulsion qui s'exerce entre les noyaux de leurs atomes devient suffisante pour arrêter la molécule gazeuse

(1) Voir page 95.

et la renvoyer. Si l'énergie cinétique qui lui reste est suffisante, elle peut quitter la surface.

Langmuir a montré (1) que d'habitude le choc entre la molécule de gaz et la molécule de liquide est de telle nature que la plus grande partie de l'énergie qui en résulte est dissipée dans la masse du liquide pendant le choc même, de façon que l'énergie cinétique que possède la molécule du gaz après le choc est insuffisante pour qu'elle puisse s'écarter de la surface : elle y reste attachée. L'attache est formée par les valences des molécules du gaz et du liquide, par conséquent chaque molécule de gaz adsorbé suppose une valence de la molécule du liquide (ou plusieurs) prise, donc une diminution de l'énergie superficielle du liquide. Il faut bien remarquer que quoique ce sont les valences qui y interviennent, le phénomène se réduit à un simple attachement, sans qu'il y ait un passage d'électrons de l'atome du liquide à l'atome du gaz.

Il est évident qu'au début, le nombre de valences disponibles dans la couche superficielle du liquide est grand, par conséquent, le nombre de molécules de gaz adsorbées sera grand lui aussi. Au fur et à mesure que la surface du liquide est couverte par les molécules adsorbées, la quantité de gaz adsorbé par unité de surface et dans l'unité de temps sera diminuée. La tension superficielle subit les mêmes variations. Elle décroît très vite au début du phénomène, de plus en plus lentement ensuite et tend vers une valeur qui

(1) Physical Review 8. 1916, p. 149.

correspondrait à la surface complètement couverte par une couche de gaz de l'épaisseur de la molécule. Les molécules adsorbées sont, selon Langmuir, très serrées les unes contre les autres, de sorte que la quantité de gaz adsorbé, au bout d'un temps assez long, serait assez grande.

Le phénomène d'adsorption, qui se passe de cette façon lorsqu'il s'agit d'une surface de mercure formée dans le vide, se passera d'une façon analogue lorsque la surface prendra naissance dans un gaz. La seule différence sera quant à l'intensité du phénomène.

Tandis que dans le cas d'une surface formée dans le vide le nombre des valences disponibles, qui entrent en jeu pour provoquer l'adsorption, est assez réduit, dans le cas d'une surface préparée dans un gaz, le nombre des valences est très grand au début, parce que, comme nous l'avons déjà dit, ses atomes ne se sont pas encore engagés dans la formation d'une couche superficielle.

Revenons au tableau N° 6 et aux courbes de la fig. 5.

Tous les points de ces courbes, sauf les premiers, qui correspondent à la valeur initiale (approximative) de la tension superficielle, correspondent à des valeurs qui résultent des deux phénomènes qui interviennent en même temps pour modifier la couche superficielle : orientation des molécules superficielles d'une part, adsorption du gaz d'une autre part.

Ces actions dépendent de la pression du gaz. En effet, plus la pression du gaz est grande, plus le nom-

bre des molécules qui abordent la surface du liquide est grand et plus la vitesse d'adsorption est grande.

Passons maintenant au tableau N° 4 et à la fig. 3. Dans les expériences, dont les résultats y sont résumés, la surface de mercure était préparée dans le gaz. Les courbes de la fig. 3, montrent que les variations de la tension superficielle dépendent entièrement de la nature du gaz.

Nous avons dit que la valeur initiale de la tension superficielle du mercure, plus élevée dans un gaz que dans le vide, est due au fait que la présence du gaz empêche l'orientation des molécules du liquide. Si l'on pouvait éliminer l'action de l'adsorption, on devrait obtenir la plus grande valeur initiale de la tension superficielle dans l'Oxygène. En effet, on sait que la plus grande affinité existe entre les métaux des premières colonnes de la classification périodique des éléments (tableau de Mendelyeff) et les gaz des dernières colonnes. Entre le mercure, par exemple, qui se trouve dans la deuxième colonne du tableau et les halogènes qui se trouvent dans la septième colonne, l'affinité est tellement grande, que ces corps ne peuvent pas rester en contact sans donner une combinaison chimique, parceque le mercure peut perdre facilement les deux électrons de son orbite extérieure, tandis que le Chlore, par exemple, a la tendance de compléter son orbite extérieure. Entre le mercure et l'Oxygène (sixième colonne) l'affinité, quoique insuffisante pour conduire à une combinaison, dans les conditions ordinaires, est assez grande pour que les parties les plus actives de

leurs molécules aient la tendance de se rapprocher. L'affinité entre le mercure et l'Azote (5^e colonne) est plus petite que dans le cas précédent et ainsi de suite. Par conséquent l'ordre des gaz serait l'ordre des affinités décroissantes: L'Oxygène, l'Air, l'Azote, l'Anhydride carbonique, l'Hydrogène et l'Ammoniac.

Par une extrapolation, les valeurs initiales des courbes de la fig. 3 seraient dans l'ordre indiqué. Si, après 5 sec. de contact du liquide avec le gaz cet ordre est modifié, la modification est due à l'adsorption et à l'orientation des molécules superficielles du liquide qui poursuit son cours. Ici aussi l'affinité joue un grand rôle. Dans l'Oxygène, pour lequel le mercure a la plus grande affinité (après les halogènes) l'adsorption se fera très vite ; les autres gaz lui suivront. En effet, en examinant l'inclinaison des courbes correspondantes à la première minute d'action, on voit que la courbe obtenue dans l'Oxygène est la plus inclinée (forme le plus grand angle avec l'axe des abscisses.) L'ordre est de nouveau celui indiqué plus haut et il se maintient même après 24 heures de contact.

✓ Il est à remarquer encore que, quel que soit le gaz, la valeur finale de la tension superficielle est la même, 400 dynes/c.m. environ. Ceci provient du fait que le nombre des valences disponibles à la surface du mercure est limité et le même toujours. Ces valences sont une partie de celles, qui interviennent dans la formation du champ superficiel. Elles peuvent être saturées par un nombre égal de valences du gaz avec lequel la surface vient en contact; la quantité de gaz

adsorbé sera plus grande ou plus petite d'après le nombre de valences dont disposent ses molécules, mais le nombre total de valences qui entrent en jeu sera le même lorsque la surface a prêté toutes les valences dont elle disposait. Il s'ensuit que la variation totale de la tension superficielle sera la même quel que soit le gaz qui la provoque.

CHAPITRE III

Interprétation des résultats concernant les propriétés photoélectriques du mercure.

Nous avons dit que le gaz adsorbé forme à la surface du mercure une couche qui ne dépasse pas l'épaisseur de la molécule. Le maintien de cette couche de gaz à la surface du liquide diminue l'intensité du champ de la double couche électrique de celui-ci, mais, en même temps, les molécules du gaz adsorbé créent à la surface du liquide une double couche électrique additionnelle, c'est-à-dire un champ électrique additionnel. Tandis que par l'adsorption, l'énergie disponible de la double couche superficielle est diminuée, l'énergie de la couche quadruple qui se forme est évidemment plus grande que l'énergie de la couche double primitive.

Lorsqu'un atome superficiel perd un électron, sous l'influence de la lumière, cet électron, dont l'énergie cinétique avait été augmentée sous l'action des radiations excitatrices, perdra une partie de ce gain d'énergie en traversant le champ superficiel du liquide. Lorsque ce champ est dû seulement à la couche double de la surface formée dans le vide, l'éner-

gie perdue par les électrons qui le traversent sera plus petite que dans le cas où ces électrons doivent traverser le champ d'une couche quadruple (couche double du liquide et couche double additionnelle, due à la pellicule de gaz adsorbé). La vitesse avec laquelle l'électron quitte la surface dans le premier cas, sera plus grande que dans le dernier cas. Les résultats compris dans les tableaux n° 8 et n° 9 confirment cette manière de voir les choses.

Le tableau n° 9 est particulièrement intéressant à ce point de vue. On y voit que la plus grande variation que subit la vitesse initiale des électrons photoélectriques est due à l'adsorption de l'Azote; viennent ensuite les variations dues à l'Air, l'Anhydride carbonique, l'Oxygène et l'Hydrogène.

En effet, l'Azote n'est retenu à la surface que par des valences faibles, par conséquent, d'une part l'énergie que son maintien à la surface emprunte à la couche double de cette surface est plus petite que dans les cas des autres gaz, d'une autre part, une partie des valences de ses atomes sont disponibles, donc la couche double additionnelle qu'il crée est caractérisée par l'intensité du champ électrique, plus grand que dans les autres gaz.

Dans l'Hydrogène, la variation de la vitesse initiale des électrons photoélectriques est très petite, d'une part à cause de la petite quantité d'énergie que ce gaz emprunte à la surface pour y rester attaché et, d'autre part, à cause du faible champ qui caractérise la couche double additionnelle qu'il peut former.

Dans le cas de l'Anhydride carbonique, dont la molécule est un composé chimique, les valences des atomes d'Oxygène et de Carbone qu'elle réunit, sont engagées d'une façon étroite entre elles; il ne reste à cette molécule que peu de valences qui puissent l'attacher à la surface et créer le champ de la double couche additionnelle qu'il peut former. Ceci explique pourquoi la diminution de la vitesse initiale des électrons, qu'il provoque, est comprise entre celle due à l'Azote et à l'action de l'Hydrogène.

Dans la série d'expériences dont nous venons de discuter les résultats, l'action de la couche de gaz adsorbée à la surface du mercure sur la tension superficielle et sur la vitesse initiale des électrons photoélectriques, devient donc évidente: La tension superficielle et la vitesse initiale des électrons subissent, de la part d'un gaz, des influences communes.

Dans le chapitre III de la seconde partie de ce travail, j'ai mis en évidence une action de l'émission photoélectrique sur la tension superficielle du mercure. Les résultats expérimentaux concernant cette influence semblent bien d'accord avec les prévisions fondées sur l'origine électrostatique de la tension superficielle. Comme toutes ces expériences ont été faites dans le vide, l'action des gaz a été forcément éliminée. Ce qui restait à étudier c'était la perte d'énergie que subit la surface par l'émission photoélectrique. Il est vrai que les électrons qui s'échappent perdent une partie de leur énergie, en traversant le champ de la double couche superficielle, mais cette énergie n'est

qu'une partie de l'énergie dont ils privent la couche superficielle qu'ils abandonnent; par conséquent, l'effet de l'émission sera une diminution de l'énergie disponible à la surface, donc une diminution de la tension superficielle. Comme je l'ai déjà fait remarquer, l'intérêt, même seulement qualitatif de ces expériences, est très grand, à notre point de vue, puisque les résultats obtenus sont d'accord avec l'hypothèse de l'origine électrique des propriétés capillaires du mercure.

CONCLUSIONS

1° La valeur de la tension superficielle du mercure, dans le vide, est constante et égale à 436,3 dynes/c.m. Elle paraît bien liée, conformément aux idées de Frenkel, à l'énergie électrique que contient une tranche de 1 centimètre carré de surface de la couche double électrique superficielle.

2° Lorsque la surface de mercure prend naissance dans le vide et vient ensuite en contact avec un gaz, sa tension superficielle décroît avec le temps. Dès qu'on peut la mesurer, elle a une valeur *inférieure* à la valeur relative au vide; elle continue à décroître, lorsque l'action du gaz se prolonge et tend vers une valeur limite. On peut attribuer cette décroissance à l'influence de l'adsorption et peut-être à une modification dans l'état d'orientation des molécules superficielles.

3° La tension superficielle du mercure, dont la surface est préparée dans un gaz, est, au début, *plus grande* que dans le vide, puis décroît pour atteindre, après 24 heures environ, une valeur approximativement constante et inférieure à la valeur dans le vide, la même que dans le cas précédent. La différence entre ce cas et le précédent, nous paraît dûe à ce que pour la

surface préparée dans le vide, les molécules de mercure formant la couche superficielle sont orientées (Langmuir) et que cette constitution simple de la surface n'est plus réalisée lorsque la surface est préparée dans le gaz.

4° Dans les deux cas précédents, les variations de la tension superficielle dépendent de la pression du gaz et de sa nature.

5° La vitesse initiale maxima des électrons photoélectriques diminue en même temps que la tension superficielle: cette diminution peut être attribuée à la présence d'une couche de gaz adsorbé.

6° L'émission d'électrons, sous l'influence de la lumière, en diminuant l'énergie électrique de la couche superficielle, entraîne une diminution de la valeur de la tension superficielle, ce qui confirme les vues de Frenkel sur l'origine de cette dernière.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ANALYSE
DE LA STRUCTRE DES CRISTAUX
PAR LES RAYONS X

VU ET APPROUVÉ :

PARIS, le 3 Janvier 1924.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Le Recteur de l'Académie de Paris

Pour le Recteur, l'Inspecteur de l'Académie :

B. MAURELLET.

